N° d'ordre Année 2009

THESE

Présentée à

L'UFR DES SCIENCES ET TECHNIQUES

DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

Spécialité Chimie

TRANSPORT A TRAVERS DES MEMBRANES DE NANOFILTRATION : CARACTERISATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES

par Yannick LANTERI

Soutenue le 22 avril 2009 devant le jury composé de :

Rapporteurs
M. Eric FAVRE, Professeur, Université de Nancy
M. John PALMERI, Chargé de Recherche HDR, Université de Toulouse

Examinateurs
M. Mironel ENESCU, Professeur, Université de Franche Comté
M. Patrick FIEVET, Professeur, Université de Franche Comté
M. Anthony SZYMCZYK, Professeur, Université de Rennes 1

Remerciements

Je souhaite exprimer par ces quelques lignes ma plus profonde gratitude et mes sincères remerciements à :

Monsieur Georges Jolicard, Professeur à l’Université de Franche Comté et directeur de l’institut UTINAM (Univers, Transport, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et environnement et Molécules), pour la confiance qu’il m’a accordée en m’accueillant au seins de son laboratoire.

Monsieur Patrick Fievet, Professeur à l’Université de Franche Comté, et Monsieur Anthony Szymczyk, Professeur à l’Université de Rennes 1, pour m’avoir encadré tout au long de ces trois années. L’attention et l’intérêt constant qu’ils ont accordés à mon travail ont constitué un précieux soutien tant scientifique que moral.

Monsieur Eric Favre, Professeur à l’Université de Nancy, et Monsieur John Palmeri, Chargé de Recherche, Université de Toulouse, pour l’honneur qu’ils me font en acceptant de juger ce travail en tant que rapporteur. Mes remerciements vont aussi aux autres membres du jury pour la diligence et l’attention avec lesquelles ils ont lu mon manuscrit.

J’adresse également mes remerciements à tous les membres de l’équipe « Nanosciences, Capteurs, Membranes » mais également à ceux de l’équipe « Matériaux et Surfaces Structurés » pour leur sympathie et leur bonne humeur ainsi que pour leur aide et leurs encouragements.

Mes derniers remerciements, mais pas les moindres, s’adressent à mes parents, à ma sœur, à mon beau-frère et à leurs magnifiques enfants ainsi qu’à mes amis qui ont contribué à leur manière au bon déroulement de cette thèse.

Merci.

Sommaire

Nomenclature

a, b, c et d : coefficients semi-empiriques (polarisation de concentration)

A_k: porosité de la membrane

$\mathbf{c}_i\,(x)$: concentration de l’ion (ou du soluté non chargé) i dans le couche de polarisation

$\bar{\mathbf{c}}_i\,(x)$: concentration de l’ion (ou du soluté non chargé) i à l’intérieur des pores

c_i^{int} : concentration de l’ion (ou du soluté non chargé) i à l’extérieur de la membrane et à l’interface membrane / solution externe

$\bar{c}_i^{int}$: concentration de l’ion i à l’intérieur de la membrane et à l’interface membrane / solution externe

$\mathbf{c}_i^{-\delta}$: concentration d’alimentation du soluté non chargé i (polarisation de concentration)

DCE double couche électrique

D_i: coefficient de diffusion à dilution infini de l’ion (ou du soluté non chargé) i

d_h: diamètre hydraulique de la section d’écoulement

D_{sel}: coefficient de diffusion effectif du sel

e: charge élémentaire

F: constante de Faraday

int: peut être remplacé par 0 ou Δx selon l’interface considérée

I : force ionique de la solution

I_0, I_1 : fonctions de Bessel modifiées

j_i: flux molaire de l'ion

J_S: flux de soluté transféré à travers la membrane

J_V: flux volumique du perméat

J_W: flux volumique de l'eau

k: coefficient de transfert de masse dans la couche de polarisation

k' vecteur d'onde

k_B: constante de Boltzmann

K_0, K_1: fonctions de Bessel modifiées

$K_{i,c}$: coefficient hydrodynamique rendant compte de l'effet de la paroi du pore sur le transport convectif

$K_{i,d}$: coefficient hydrodynamique rendant compte de l'effet de la paroi du pore sur le transport diffusif

$K_{i,s}$, $K_{i,t}$: fonction hydrodynamique

L : longueur de la membrane

L_P : perméabilité hydraulique

P: périmètre mouillé

Pe: nombre de Péclet

PHE : Plan d'Helmholtz Externe

PHI : Plan d'Helmholtz Interne

r_i : rayon ionique de l'ion i

$r_{i,cav}$: rayon de cavité de l'ion i

$r_{i,s}$: rayon de Stokes de l'ion i

r_p: rayon du pore moyen ou demi-hauteur moyenne suivant la géométrie

R: constante des gaz parfaits

Re: nombre de Reynolds

$R_{i,int}$: taux de rejet intrinsèque de l'ion (ou du soluté non chargé) i

$R_{i,obs}$: taux de rejet observé de l'ion (ou du soluté non chargé) i

R_m : résistance hydraulique (intrinsèque) de la membrane

S : aire de la section d'écoulement

$S_{1/2}$: sélectivité d'une membrane pour un composé 1 par rapport à un composé 2

Sc: nombre de Schmidt

Sh: nombre de Sherwood

T: température

T_i: taux de transmission de l'espèce i

v : vitesse de circulation de la solution d'alimentation

V: vitesse du fluide dans les pores

W_i : énergie libre d'interaction incluant toutes les interactions de l'ion avec le milieu (énergie de solvatation)

x: coordonnée

X: densité de charge volumique effective

z_i: charge de l'ion i

Symboles

δ: épaisseur de la couche de polarisation

Δx: épaisseur de la membrane

ΔP: différence de la pression hydrostatique

$\Delta W_{i,Born}^{',int}$: excès de l'énergie de solvatation normalisée due à l'effet de Born de l'ion i normalisé par $k_B T$

$\Delta W_{i,image}^{'int}$: excès de l'énergie de solvatation normalisée due aux forces images normalisé par $k_B T$

$\Delta\Psi_{cell}$: potentiel de cellule

$\Delta\Psi_{diff}$: potentiel de diffusion

$\Delta\Psi_D^{int}$: potentiel de Donnan

$\Delta\Psi_{élect}$: potentiel de concentration

$\Delta\Psi_m$: potentiel de membrane

ε_0: permittivité du vide

ε_b: constante diélectrique de la solution à l'extérieur des pores

ε_m: constante diélectrique du matériaux membranaire que constitue la couche active

ε_p: constante diélectrique des pores

ϕ_i^{int} : coefficient de partage stérique de l'ion i

γ_i^{int} : coefficient d'activité ionique à l'extérieur de la membrane

$\bar{\gamma}_i^{int}$: coefficient d'activité ionique à l'intérieur de la membrane

η: viscosité dynamique du fluide

κ^{-1} : longueur de Debye

κ_i^{int} : coefficient de partage stérique / diélectrique de l'ion i

λ_i: rapport entre le rayon de Stokes de l'ion i et le rayon du pore

$\tilde{\mu}_i$: potentiel électrochimique d'un ion i à l'extérieur des pores

$\bar{\tilde{\mu}}_i$: potentiel électrochimique d'un ion i à l'intérieur des pores

μ_i^0: potentiel chimique standard de l'ion i

μ^{int}: longueur d'écrantage effective réciproque normalisée

ρ : masse volumique

σ_0 : densité de charge de surface

σ_β : densité de charge de la couche compacte

σ_d : densité de charge de la couche diffuse

Ψ: potentiel électrostatique local

Ψ_0 : potentiel de surface

Ψ_β : potentiel au PHI

Ψ_d : potentiel au PHE

Ψ^{int} : potentiel électrostatique local à l'extérieur des pores et à l'interface membrane / solution externe

$\bar{\Psi}^{int}$: potentiel électrostatique local à l'intérieur des pores et à l'interface membrane / solution externe

ζ : potentiel zêta

Introduction

Depuis les quatre dernières décennies, les techniques de séparation mettant en œuvre des membranes suscitent d'importants efforts de recherche et de développement. Ces procédés sont de plus en plus utilisés dans des secteurs d'activités aussi nombreux que variés comme les industries chimique, agro-alimentaire, pharmaceutique, la biotechnologie, la production d'eau potable, le traitement des effluents industriels… Ce développement est lié aux avantages que les procédés à membranes présentent par rapport aux techniques de séparation conventionnelles. En effet, dans la plupart des cas :

- l'opération de séparation est effectuée à température ambiante. Ainsi, un milieu thermosensible peut être traité sans qu'aucun de ses constituants ne soit altéré. Ceci est particulièrement important dans les industries agro-alimentaire et la biotechnologie.
- le fractionnement se fait sans changement de phase, ce qui est très économique sur le plan énergétique.
- le procédé est physique, donc l'installation est modulable et peut fonctionner en continu.

Le développement des techniques membranaires est également lié à la sévérité croissante des lois environnementales qui a incité les industriels à investir dans des techniques de retraitement d'eaux usées. En matière de rejet d'eaux industrielles usées, les nouvelles directives européennes sont de plus en plus draconiennes : on parle de rejet zéro d'ici 2020 (directives 2455/2001/CE et 2000/60/CE). D'autre part, dans les pays industrialisés, la consommation d'eau ne cesse de croître, ce qui génère des volumes d'eaux usées considérables, lesquels doivent être par la suite traités de manière à répondre aux exigences imposées par les règlements en vigueur. Le traitement des eaux usées, domestiques et industrielles, est devenu une priorité pour tout secteur industriel et toute communauté urbaine. Parmi les solutions possibles, les techniques membranaires occupent une place privilégiée grâce à leurs performances énergétiques et technico-économiques de plus en plus concurrentielles.

De façon générale une membrane peut être décrite comme une barrière sélective séparant deux milieux et permettant le passage préférentiel d'une espèce parmi d'autres sous l'effet d'une force de transfert. Les procédés membranaires permettent donc de concentrer, de purifier ou de fractionner une solution en contrôlant et en orientant les échanges de matière à travers la barrière sélective que constitue la membrane.

Les procédés membranaires regroupent un grand nombre de techniques permettant de réaliser des séparations en phase liquide ou en phase gazeuse sous l'action de différentes forces de transfert (mécanique, électrique ou chimique). On y distingue les procédés baromembranaires, lesquels utilisent une différence de pression comme force motrice. Pour les séparations en phase liquide, ceux-ci sont au nombre de quatre : la micro-, l'ultra-, la nanofiltration, qui mettent en jeu des membranes possédant une structure poreuse, et l'osmose inverse qui utilise des matériaux denses. La microfiltration est utilisée pour séparer des espèces dont la taille est de l'ordre du micromètre (cellules animales, levures, bactéries...), l'ultrafiltration pour séparer des espèces de taille comprise entre ~2 et 100 nm (peptides, protéines, virus…) et la nanofiltration pour traiter des espèces de taille inférieure à 2 nm (sucres, colorants, sels….). Comme la nanofiltration, l'osmose inverse permet de filtrer des solutions contenant des espèces de très faible masse molaire. Elle est généralement utilisée lorsqu'une rétention totale des solutés est souhaitée.

La nanofiltration est la plus récente des techniques membranaires. Son champ d'application se situe entre ceux de l'ultrafiltration et de l'osmose inverse. Depuis sa récente implantation industrielle (années quatre-vingt), la nanofiltration a su trouver un nombre grandissant d'applications telles que le recyclage d'eau dans les effluents de teinturerie, la production d'eau potable, la déminéralisation du lactosérum, la décoloration des sirops de sucre, le traitement des eaux de blanchiment de la pâte à papier (contenant des dérivés organiques halogénés), le recyclage des eaux de lavage dans l'industrie des traitements de surface, le recyclage de solution alcalines de nettoyage, le recyclage d'eau à partir d'effluents de teinturerie, la concentration d'antibiotiques, l'élimination de pesticides et d'herbicides…

Comme le suggèrent les quelques applications énoncées ci-dessus, la nanofiltration peut se révéler dans certains cas comme une technique concurrente de l'osmose inverse permettant certes des taux de rejet moins élevés mais présentant l'avantage d'utiliser des pressions transmembranaires plus faibles que celles utilisées en osmose inverse tout en produisant des flux de solvant supérieurs.

A la différence de l'osmose inverse, elle présente aussi une forte sélectivité entre les ions mono- et multivalents. Ceci provient du fait que les membranes de nanofiltration sont élaborées pour la plupart à partir de matériaux possédant des groupements fonctionnels ionisables en surface. Les membranes de nanofiltration possèdent donc une certaine charge fixe en solution. Parce que les pores de ces membranes ont des dimensions du même ordre de grandeur que les distances caractéristiques d'action des forces électrostatiques, leur sélectivité vis-à-vis de solutés chargés ne dépend plus seulement des effets stériques (liés aux tailles relatives des pores et des solutés) mais également des interactions d'origine électrostatique incluant les forces coulombiennes et très probablement des phénomènes d'exclusion diélectrique. Pour comprendre et prévoir la sélectivité d'une membrane de nanofiltration, il est donc indispensable d'une part, de déterminer ses caractéristiques structurales (taille de pore moyen, porosité, épaisseur…) et sa charge de surface et d'autre part, de disposer d'outils fiables de modélisation reliant les caractéristiques d'un nanofiltre à ses propriétés de transfert afin de pouvoir simuler le comportement de tout nanofiltre vis-à-vis d'un fluide à traiter.

Un tel modèle de transport, désigné sous le vocable SEDE (Steric, Electric and Dielectric Exclusion), a été récemment développé au laboratoire. La pertinence de ce modèle réside sur la prise en compte simultanée de trois types d'interaction : l'exclusion stérique, l'exclusion de Donnan et les effets diélectriques incluant à la fois les effets de Born (provenant de l'écart entre les constantes diélectriques de la solution externe et de celle dans les nanopores) et les forces images (induites par la différence entre la constante diélectrique du matériau membranaire et celle de la solution dans les nanopores). Ce modèle repose sur quatre paramètres d'ajustement qui sont le rayon de pore moyen, le rapport épaisseur sur porosité, la densité de charge volumique à l'intérieur des pores (nombre de moles de charge fixes par unité de volume de pore) et la constante diélectrique dans les nanopores. Parmi ces quatre paramètres, la détermination expérimentale des deux derniers est extrêmement difficile, voire impossible, ce qui rend difficile l'évaluation des qualités prédictives du modèle en terme de taux de rejet.

Pour contourner ce problème, il a donc été décidé de tester la fiabilité du modèle SEDE en s'intéressant à sa cohérence, c'est-à-dire en analysant à la fois le taux de rejet d'ions et une autre grandeur caractéristique du transport, à savoir le potentiel de membrane. Cette grandeur représente la différence de potentiel électrique s'établissant de part et d'autre d'une membrane sous l'action d'une différence de concentration. Pour cela, le modèle SEDE a dû

être étendu à l'étude de cette nouvelle grandeur. Le modèle a tout d'abord été appliqué à l'étude théorique de l'influence de différents paramètres tels que le rayon de pore, la densité de charge volumique à l'intérieur des pores et la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores sur le potentiel de membrane dans le cas de solutions binaires. Il est à noter que l'influence à la fois des effets stériques, électriques et diélectriques sur le potentiel de membrane n'avait jamais été abordée jusqu'à présent. Le modèle a ensuite été utilisé pour déterminer les densités de charge volumique et les constantes diélectriques des nanopores obtenues d'une part, à partir des taux de rejet expérimentaux de sels simples et d'autre part, à partir des potentiels de membrane mesurés avec ces mêmes sels. L'existence de paramètres permettant de décrire simultanément les deux types d'expériences (taux de rejet et potentiel de membrane) peut être considérée comme une preuve de la cohérence du modèle SEDE.

Enfin, le modèle a été étendu à l'étude du transport d'un mélange ternaire sous l'action d'un gradient de concentration. On s'est alors attaché à étudier l'influence des effets stériques, électriques et diélectriques sur le potentiel de membrane. Il est à noter que le choix d'un mélange ternaire présente l'avantage de pouvoir estimer la constante diélectrique dans les nanopores à partir des seules mesures de potentiel de membrane.

Le présent mémoire comprend trois chapitres. Le premier rappelle les principes de bases de la filtration membranaire et permet notamment de présenter les principales propriétés des membranes vis-à-vis d'un fluide à traiter.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des modèles de transport à travers des membranes de nanofiltration. Après avoir présenté un historique des modèles existant, les bases du modèle de transport SEDE sont rappelées puis ce dernier est appliqué à la modélisation du taux de rejet ionique et du potentiel de membrane.

Le dernier chapitre se présente sous forme d'un recueil de publications présentant les principaux résultats issus de ce travail.

1 Généralités sur les membranes de filtration

Une membrane peut être définie comme une barrière sélective ou semi-perméable de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur séparant deux compartiments, et permettant le passage préférentiel d'une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert (figure 1). Dans le cas des procédés de filtration baromembranaire, la force de transfert nécessaire à la réalisation de la séparation est une différence de pression hydrostatique appliquée de part et d'autre de la membrane.

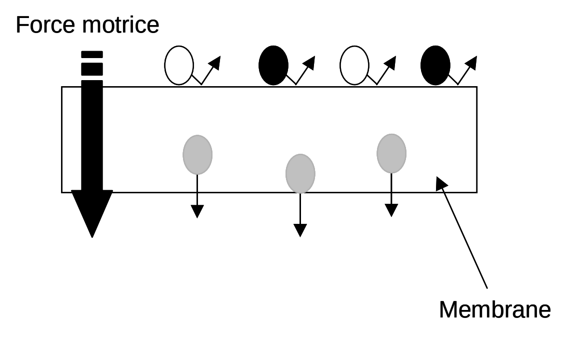


Figure 1 : *Représentation schématique d'une membrane. Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permsélective* [Szymczyk et al., 2007].

Ce chapitre rassemble des généralités sur les membranes de filtration et leurs propriétés vis-à-vis d'un fluide.

1.1 Les différents types de membranes de filtration

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie (traitement des eaux usées, des effluents industriels, des fluides alimentaires…).

Nous détaillons ici les différents types de membranes utilisées dans les procédés industriels de filtration baromembranaire.

1.1.1 Nature chimique du matériau

Les membranes utilisées dans les procédés de filtration baromembranaire peuvent être de nature organique ou minérale (tableau 1). On distingue généralement :

- les membranes de 1ère génération à base d'acétate de cellulose qui sont les premières à avoir fait leur apparition sur le marché ; Ce sont des matériaux possédant de bonnes propriétés de perméabilité mais qui souffrent de conditions limites d'utilisation relativement contraignantes en raison de leur sensibilité à l'hydrolyse chimique et aux températures élevées ;
- les membranes dites de 2ème génération qui sont constituées de polymères de synthèse (polysulfones, polyamides aromatiques, polycarbonates, polymères fluorés) ; Ces membranes, possèdent des résistances chimique et thermique supérieures aux membranes cellulosiques et ont permis d'augmenter significativement le nombre d'applications des procédés membranaires ;
- les membranes inorganiques qui ne sont apparues que plus récemment sur le marché ; Constituées à base de matériaux céramiques (alumine, dioxyde de titane, dioxyde de zirconium), elles sont plus résistantes mécaniquement, chimiquement et thermiquement que leurs concurrentes organiques, ce qui justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des milieux agressifs et/ou non aqueux ; De plus, elles peuvent être stérilisées à la vapeur

sans altération de leur structure, ce qui les rend attractives dans certaines branches du secteur agroalimentaire comme l'industrie laitière par exemple.

Matériau	Température de travail (°C)	Gamme de pH	Avantage(s)	Inconvénient(s)
Membranes de 1ère génération à base d'acétate de cellulose	30-40	3-8	Les 1ères sur le marché. Bonne perméabilité. Nettoyage facile.	Sensibilité (pH extrêmes, température, oxydants).
Membranes de 2ème génération : • polyamide aromatique • polysulfone • polyacrylonitrile • polyfluorure de vinylidène	 60-80 60-100 60 130-150	 2-11 1-13 1-10 1-13	Bon marché. Bonne résistance.	Fragile au contact avec les agents chlorés (nettoyage). Problème aux fortes pressions.
Membranes céramiques : • Al_2O_3 α • TiO_2 • ZrO_2	 > 900 350 400	 1-14 1-14 1-14	Meilleure résistance chimique, thermique et mécanique. Stérilisation à la vapeur possible.	Prix élevé.

Tableau 1 : *Quelques exemples de membranes couramment utilisées.* [Fievet et al., 2009].

1.1.2 Structure

1.1.2.1 Membranes poreuses et membranes denses

Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides de la membrane. Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces inter-granulaires. Même

s'il existe quelques types de membranes ayant des pores droits et de géométrie bien définie (cas des membranes "track-etched" obtenues par bombardement ionique suivi d'une étape de révélation des traces ou des membranes obtenues par oxydation anodique de l'aluminium), la plupart des matériaux commercialisés sont caractérisés par un réseau de pores tortueux et interconnectés.

Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leur taille et recommande d'adopter la terminologie suivante :

- micropores, pour des diamètres inférieurs à 2 nm
- mésopores, pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm
- macropores, pour des diamètres supérieurs à 50 nm

Il faut noter que cette terminologie est assez rarement employée par les utilisateurs de procédés membranaires du fait de la confusion qu'elle génère avec les dénominations des différents procédés baromembranaires (tableau 2). A titre d'exemple, en adoptant la terminologie recommandée par l'IUPAC, la nanofiltration fait appel à des micropores tandis que la microfiltration utilise des macropores. La technique d'ultrafiltration recouvre quant à elle les deux catégories : mésopores et macropores.

	Microfiltration	**Ultrafiltration**	**Nanofiltration**	**Osmose Inverse**
Diamètre de pore	10-0,1 µm	100-2 nm	2-0,5 nm	Membrane dense
Rétention	Microorganismes et particules	Macromolécules	Ions multivalents et molécules	Ions
Perméation	Solvants et espèces dissoutes	Solvants, sels et petites molécules	Solvants, ions monovalents et petites molécules	Solvants
Pression transmembranaire	0,1 à 5 bar	0,5 à 9 bar	4 à 20 bar	≥ 20 bar

Tableau 2 : *Classification des procédés baromembranaires en fonction de la taille des pores et des espèces retenues* [Les Cahiers du CFM n°4].

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé d'élaboration de la membrane. Une membrane poreuse doit posséder une très bonne résistance mécanique tout en permettant un débit de perméation élevé. La séparation dépend des effets stériques (c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir), mais aussi des effets de charges électriques découlant de la nature chimique du matériau membranaire.

Lorsque les interstices entre les constituants de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'un ion solvaté, on ne parle plus de pores et on qualifie la membrane de dense. Elle est soit à base de polymère de haute densité se présentant sous forme de feuilles souples, soit à base de matériaux céramiques. Le transfert de matière à travers une membrane dense est régi par un mécanisme de solubilité des solutés dans la membrane et leur diffusion.

1.1.2.2 Membranes symétriques et membranes asymétriques

Les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la composent. On distingue :

- les membranes symétriques (ou isotropes) dont la structure est homogène sur toute l'épaisseur (figure 2a). Etant donné que la résistance intrinsèque d'une membrane est proportionnelle à son épaisseur, il est donc nécessaire qu'une membrane symétrique soit la plus mince possible.
- les membranes asymétriques (ou anisotropes) dont la structure varie d'une couche à l'autre (figure 2b). Celles-ci présentent une structure hétérogène. Il peut s'agir de membranes constituées d'un même matériau mais de porosité variant de façon graduelle suivant leur épaisseur ou de membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (on parle alors de membranes composites). Toutes les membranes de nanofiltration disponibles sur le marché possèdent une structure asymétrique car celle-ci permet d'allier une bonne résistance mécanique et un débit volumique de perméat élevé.

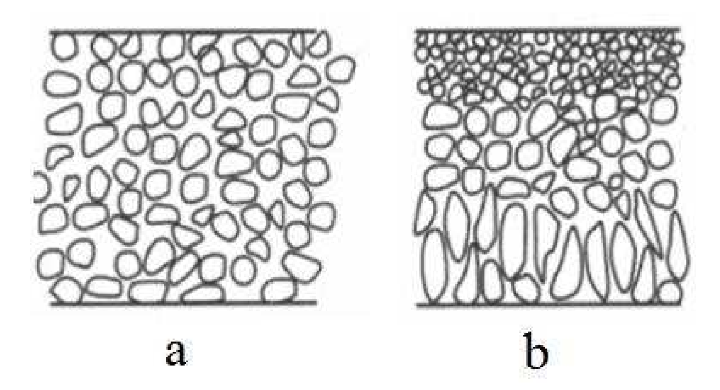


Figure 2 : *Représentation schématique des différentes structures membranaires (a) Membrane symétrique (b) Membrane asymétrique* [Baker, 2004].

Une membrane asymétrique est en général constituée d'une couche support macroporeuse (assurant une bonne résistance mécanique) et d'une couche active (régissant les propriétés de séparation) entre lesquelles s'insèrent une ou plusieurs couches intermédiaires dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active et sa tenue en pression (figure 3).

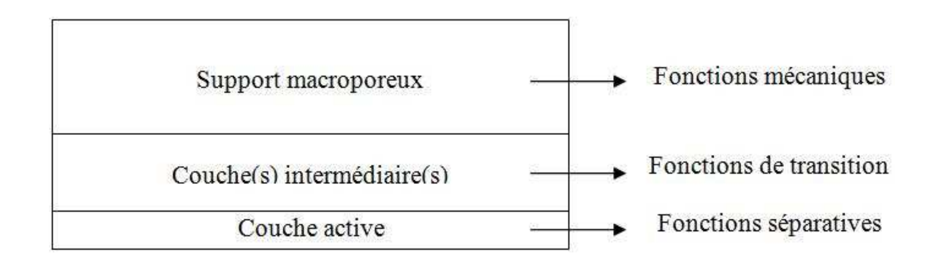


Figure 3 : *Représentation schématique d'une membrane multicouche.*

1.1.3 Géométrie

Les membranes peuvent se présenter sous forme de feuilles (membranes organiques), de plaques (membranes céramiques), de tubes (membranes organiques et céramiques) ou de fibres creuses (membranes organiques et céramiques). Selon leur géométrie, elles sont mises en œuvre dans les modules suivants :

- les modules plans de type filtre-presse (figure 4) ; Ce sont les plus anciens et les plus simples : les membranes sont empilées en mille-feuilles séparés par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides.

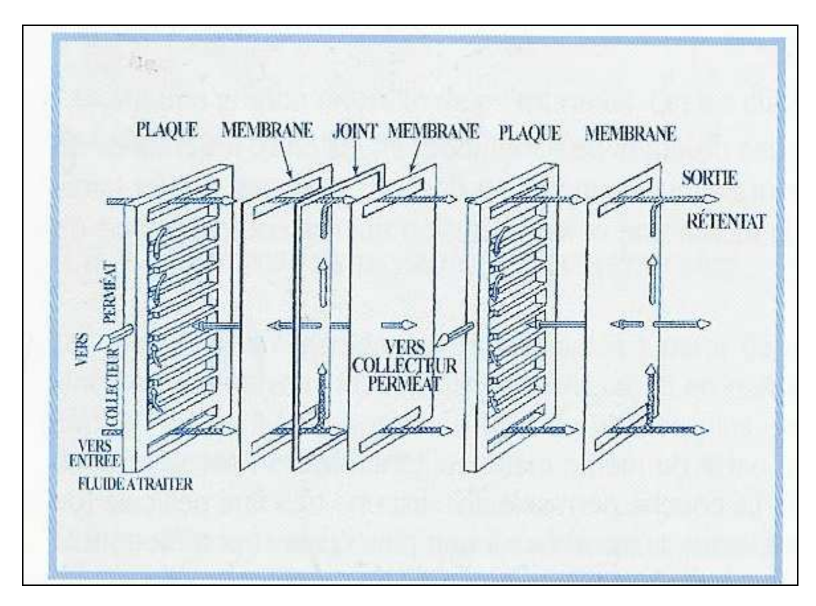


Figure 4 : *Module plan. Schéma d'un montage de type filtre-presse*
[Les cahiers du CFM n°2].

- les modules bobinés en spirale (figure 5): une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multi-couches où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux.

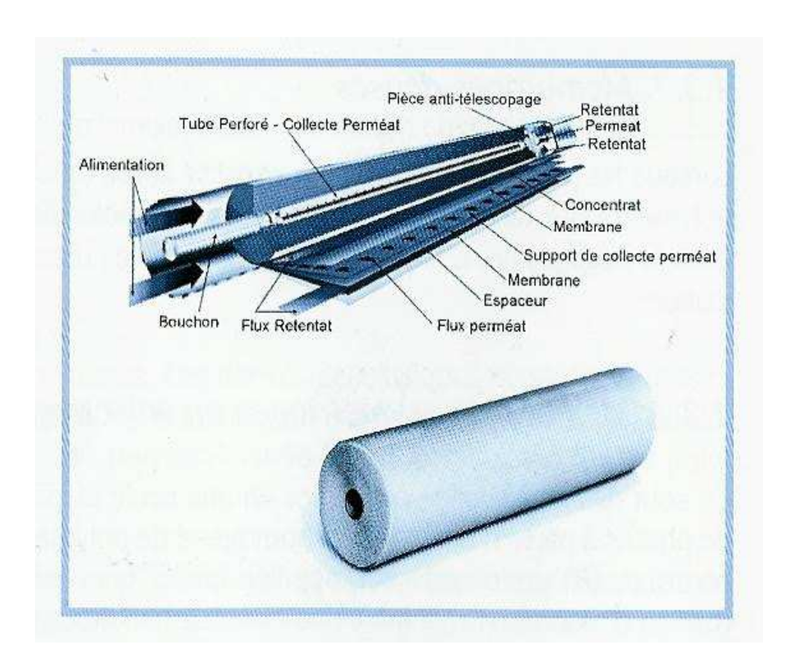


Figure 5 : *Module bobiné en spirale : schéma d'un module* [Les cahiers du CFM n°2].

- les modules tubulaires (figure 6); Ils sont constitués par des faisceaux de tubes de 4 à 25 mm de diamètre intérieur. Ils sont basés sur une technologie simple, facile d'utilisation et de nettoyage, mais ils sont grands consommateurs d'énergie pour une très faible surface d'échange par unité de volume (compacité réduite).



Figure 6 : *Module tubulaire* [Les cahiers du CFM n°2].

- les modules fibres creuses (figure 7); Ils rassemblent un ensemble de fibres creuses de diamètre externe inférieur à environ 1 millimètre, en un faisceau. Cette configuration leur procure la plus forte densité d'écoulement par module.

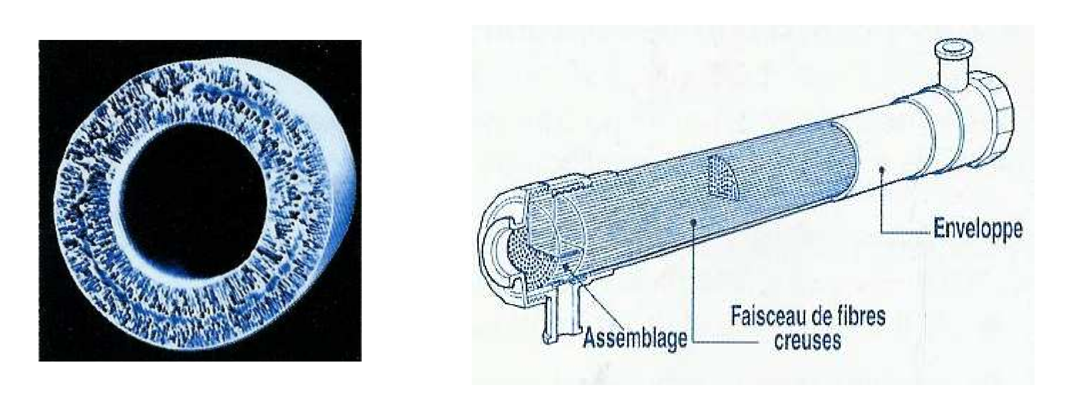


Figure 7 : *Module à fibres creuses. Module MICROZA, PALL* [Les cahiers du CFM n°2]**.**

Les principaux avantages et inconvénients des modules adaptés aux quatre géométries de membranes énoncées ci-dessus sont regroupés dans le tableau 3.

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Plane	Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire	Nettoyage in situ assez difficile
Spirale	Compacité Faible coût d'investissement	Pré-traitement nécessaire Nettoyage in situ très difficile
Tubulaire	Très peu d'exigences de pré-traitement Nettoyage in situ facilité	Consommation énergétique élevée Compacité limitée
Fibre creuse	Compacité élevée Faible consommation énergétique Faible coût d'investissement	Pré-traitement nécessaire en mode interne/externe

Tableau 3 : *Avantages et inconvénients des différents modules membranaires*
[Fievet et al., 2009].

Plusieurs éléments sont à prendre en compte pour sélectionner une géométrie :

- le type d'opération de filtration retenue.
- la compacité recherchée (que l'on peut définir comme le rapport de la surface filtrante sur le volume d'occupation au sol de l'installation).
- la présence de particules qui peut nécessiter un prétraitement dans les cas des modules plans ou spirales.
- la viscosité du fluide : dans le cas des membranes tubulaires ou des fibres creuses, plus elle est élevée, plus le diamètre des canaux devra être grand. Une utilisation des fibres creuses en mode externe / interne (concentrat à l'extérieur des fibres et perméat à l'intérieur) peut également être envisagée.

Quel que soit le type de module utilisé, celui-ci est composé d'un carter rigide dans lequel vient s'insérer la ou les membrane(s), d'une entrée et de une ou deux sorties selon le mode de filtration (figure 8). Lorsque la solution arrive perpendiculairement à la surface de la membrane, on parle de filtration frontale ; on distingue alors deux courants, la solution d'alimentation et le filtrat ou perméat. Dans le second mode de filtration, dite tangentielle, le

flux d'alimentation est parallèle à la surface de la membrane. Dans ce cas, on distingue, trois courants, la solution d'alimentation, le rétentat ou concentrat et le perméat. Il est à noter que la plupart des procédés de filtration mis en œuvre actuellement dans l'industrie utilisent le mode tangentiel.

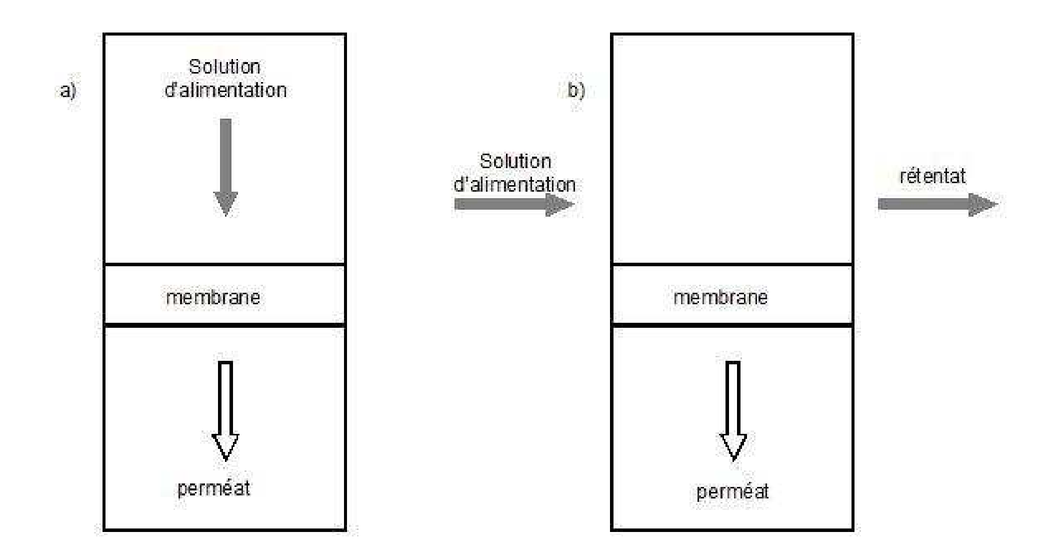


Figure 8 : *Principe de la filtration membranaire en a) mode frontal et b) en mode* tangentiel [Szymczyk et al., 2007].

1.2 Propriétés des membranes vis-à-vis d'un fluide

Une membrane peut être caractérisée vis-à-vis d'un fluide à traiter par sa perméabilité hydraulique, son seuil de coupure, son taux de rejet, sa sélectivité et sa charge de surface.

1.2.1 Flux volumique et perméabilité hydraulique

Le flux volumique de perméat est une mesure de volume de perméat par unité de temps et par unité de surface membranaire (le flux volumique est donc homogène en dimensions à une vitesse). On l'exprime généralement en litre par heure et par mètre carré de membrane. Le flux à l'eau pure (J_w) est une caractéristique de la membrane qui est

généralement indiquée par le fournisseur. Il obéit à la loi de Darcy qui montre notamment que le flux à l'eau est proportionnel à la pression transmembranaire (*ΔP*) :

$$J_W = \frac{\Delta P}{\eta R_m} \qquad \text{eq 1}$$

où η représente la viscosité dynamique de l'eau à la température considérée et R_m la résistance hydraulique (intrinsèque) de la membrane.

La perméabilité hydraulique (L_P) représente le flux volumique de perméat par unité de pression. On l'exprime en litre par heure, par mètre carré de membrane et par unité de pression de travail. C'est une propriété intrinsèque de la membrane qui permet de comparer les matériaux entre eux (il est nécessaire de préciser la température à laquelle sont réalisées les mesures en raison de l'influence de celle-ci sur la viscosité du fluide). En l'absence de soluté (solvant pur) :

$$J_w = L_P \Delta P \qquad \text{eq 2}$$

Si l'on considère que la membrane est un milieu poreux, la perméabilité L_p peut être reliée à la géométrie de pore considérée à partir de l'équation de Hagen-Poiseuille :

$$J_W = L_P \Delta P = \frac{r_p^2}{8\eta(\Delta x / A_k)} \Delta P \qquad \text{(géométrie cylindrique)} \qquad \text{eq 3}$$

$$J_W = L_P \Delta P = \frac{r_p^2}{3\eta(\Delta x / A_k)} \Delta P \qquad \text{(géométrie « en feuillets »)} \qquad \text{eq 4}$$

où r_p représente le rayon de pore moyen (pores cylindriques) ou la demi-hauteur moyenne (pores « en feuillets ») des pores tandis que $\Delta x/A_k$ représente le rapport de l'épaisseur sur la porosité de la membrane.

1.2.2 Seuil de coupure

Les membranes d'ultra- et de nanofiltration sont caractérisées par leur seuil de coupure. Il s'agit de la masse molaire de la plus petite molécule arrêtée à 90% (ou à 95% selon le fournisseur) par la membrane dans des conditions opératoires données. Il s'exprime généralement en Dalton (unité équivalente à des grammes par mole). Le seuil de coupure renseigne l'utilisateur sur la plage d'utilisation de la membrane mais sa valeur exacte ne doit être considérée qu'à titre indicatif. En effet, les molécules ont des géométries variées et il est possible que des espèces de masse molaire inférieure au seuil de coupure soient retenues par la membrane, de même que des espèces de masse moléculaire légèrement supérieure la traversent. Il est donc important de retenir que le seuil de coupure est défini par rapport à un soluté donné. Par ailleurs, l'hétéroporosité (loi de distribution des pores suivant leur diamètre) des membranes peut être plus ou moins importante.

On peut ainsi caractériser une membrane d'ultra- ou de nanofiltration, pour une séparation donnée, dans des conditions fixées, par une courbe de variation du taux de rejet d'un soluté en fonction de sa masse moléculaire (figure 9).

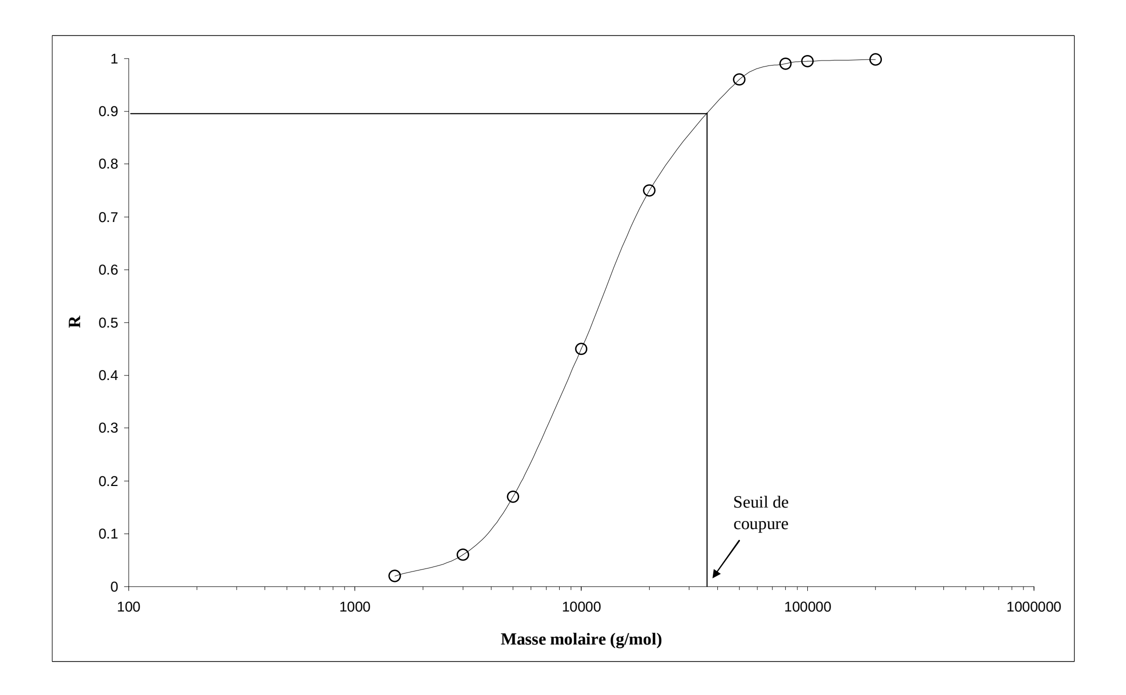


Figure 9 : *Illustration du principe de détermination du seuil de coupure d'une membrane (défini ici pour un taux de rejet de 0,90)* [Les Cahiers du CFM n°4].

Cette grandeur n'est pas utilisée dans le cas des membranes de microfiltration pour lesquelles les pores sont caractérisés par leur diamètre nominal moyen. Celui-ci représente le diamètre de la plus grosse particule sphérique indéformable capable de traverser la membrane.

1.2.3 Taux de rejet

Le taux de rejet d'une espèce (noté R) est une grandeur sans dimension définie comme le pourcentage d'espèces retenues par la membrane. Dans le cas de mélanges complexes, un taux de rejet individuel est défini pour chaque type de soluté i. L'accumulation éventuelle d'espèces au voisinage de la membrane, ou polarisation de concentration[1], conduit à définir le taux de rejet de deux manières différentes. On distinguera, en effet, le taux de rejet observé ($R_{i,obs}$) donné par l'équation (5), défini à partir de la concentration de la solution d'alimentation ($c_i^{-\delta}$) et de la concentration du perméat ($c_i^{\Delta x}$) et le taux de rejet intrinsèque ($R_{i,int}$) donné par l'équation (6), où la concentration de la solution d'alimentation a été remplacé par la concentration réelle du soluté au voisinage de la surface de la membrane (c_i^0).

$$R_{i,obs} = 1 - \frac{c_i^{\Delta x}}{c_i^{-\delta}} \qquad \text{eq 5}$$

$$R_{i,int} = 1 - \frac{c_i^{\Delta x}}{c_i^{0}} \qquad \text{eq 6}$$

Le taux de rejet observé est une grandeur directement accessible par l'expérience mais qui présente l'inconvénient d'être fonction des conditions hydrodynamiques de fonctionnement telles que la vitesse de circulation et la géométrie de la lame liquide en contact avec la membrane (celle-ci dépend à la fois de la géométrie de la membrane et du module membranaire). Le taux de rejet intrinsèque est quant à lui indépendant des conditions hydrodynamiques de filtration. Il reflète les performances réelles de séparation d'une

[1] phénomène détaillé par la suite

membrane vis-à-vis d'un soluté. C'est une grandeur accessible à partir de la mesure du taux de rejet observé si les conditions hydrodynamiques sont connues.

Polarisation de concentration

Lorsqu'un gradient de pression transmembranaire est appliqué, solutés et solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Les solutés, partiellement ou complètement retenus, s'accumulent à la surface de celle-ci créant ainsi une surconcentration à l'interface membrane / solution externe. Le gradient de concentration engendré entraîne un flux de diffusion du soluté, antagoniste, tendant à équilibrer les concentrations. La concentration du soluté à l'interface membrane / solution externe augmente jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint. Le flux de soluté traversant la membrane est alors égal au flux de convection dirigé vers la membrane sous l'action du gradient de pression diminué du flux de diffusion se déplaçant en sens inverse sous l'action du gradient de concentration.

La théorie du film [Brites et al., 1991] est le modèle le plus fréquemment utilisé pour décrire le phénomène de polarisation de concentration. Le transfert en solution est supposé localisé au voisinage de la membrane au sein d'une couche limite d'épaisseur δ (couche de polarisation). L'épaisseur dépend essentiellement des conditions hydrodynamiques appliquées dans le module et notamment de la vitesse de circulation du fluide à la surface de la membrane.

A partir d'un bilan de matière sur l'épaisseur de la couche de polarisation, le flux de soluté transféré à travers la membrane ($J_S = J_V c_i^{\Delta x}$) peut s'écrire de la façon suivante (pour un soluté non chargé) [Blatt et al., 1970]:

$$J_S = J_V c_i(x) - D_i \frac{dc_i(x)}{dx} = J_V c_i^{\Delta x} \qquad \text{eq 7}$$

où J_V est le flux volumique du perméat, $c_i(x)$ est la concentration du soluté en un point x situé dans la couche limite et D_i son coefficient de diffusion.

L'intégration de l'équation précédente sur l'épaisseur de la couche limite en tenant compte des conditions aux limites $\mathbf{c_i} = \mathbf{c_i^{-\delta}}$ pour x = -δ et $\mathbf{c_i} = \mathbf{c_i^0}$ pour x = 0 permet d'écrire:

$$J_V = k \ln\left(\frac{c_i^0 - c_i^{\Delta x}}{c_i^{-\delta} - c_i^{\Delta x}}\right) \qquad \text{eq 8}$$

avec

$$k = \frac{D_i}{\delta} \qquad \text{eq 9}$$

où *k* désigne le coefficient de transfert de masse. Celui-ci dépend des conditions hydrodynamiques du système et des propriétés physico-chimiques de la solution.

A partir des relations (5), (6) et (8), il est possible d'établir la relation suivante entre le taux de rejet observé ($R_{i,obs}$) et le taux de rejet intrinsèque ($R_{i,int}$) :

$$R_{i,int} = \frac{R_{i,obs} \exp(\mathbf{Pe})}{1 - R_{i,obs}(1 - \exp(\mathbf{Pe}))} \qquad \text{eq 10}$$

où *Pe* représente le nombre de Péclet dans la couche limite et est défini par :

$$Pe = \frac{J_V}{k} = \frac{J_V\,\delta}{D_i} \qquad \text{eq 11}$$

Le nombre de Peclet est un nombre adimensionnel qui exprime le rapport entre le flux de convection et le flux de diffusion à l'intérieur de la couche de polarisation.

- Si *Pe* >> 1 : la convection est prépondérante dans la couche limite, la polarisation de concentration est favorisée et la rétention diminue.
- Si *Pe* << 1 : la diffusion diminue considérablement l'augmentation de concentration à la membrane. La polarisation de concentration est négligeable.

Dans les équations (10) et (11), $R_{i,obs}$ et J_V sont des grandeurs mesurées expérimentalement tandis que k doit être estimé à partir de la relation suivante :

$$k = \frac{D_i \, Sh}{d_h} \qquad \text{eq 12}$$

où *Sh* et d_h désignent respectivement le nombre de Sherwood et le diamètre hydraulique de la section d'écoulement lequel est donné par :

$$d_h = \frac{4\,S}{P} \qquad \text{eq 13}$$

avec *S* l'aire de la section d'écoulement et *P* le périmètre mouillé.

On notera que l'équation (11) reste valable dans le cas d'un électrolyte binaire en remplaçant le coefficient de diffusion du soluté neutre D_i par le coefficient de diffusion global de l'électrolyte D_{sel} qui est défini comme suit :

$$D_{sel} = \frac{\left(|z_1| + |z_2|\right) D_1 D_2}{|z_1|\, D_1 + |z_2|\, D_2} \qquad \text{eq 14}$$

où D_1 et D_2 sont respectivement les coefficients de diffusion du cation et de l'anion, et z_1 et z_2 leur nombre de charge respectif.

Selon le régime d'écoulement, il existe différentes expressions pour le nombre de Sherwood. Celles-ci sont du type [Sherwood, 1934 ; Schweitzer, 1999 ; Bouchoux, 2004]:

- pour un écoulement laminaire :

$$Sh = a\, Re^b\, Sc^c \left(\frac{d_h}{L}\right)^d \qquad \text{eq 15}$$

- pour un écoulement turbulent :

$$Sh = a\, Re^b\, Sc^c \qquad \text{eq 16}$$

Dans les relations (15) et (16), *a*, *b*, *c* et *d* sont des coefficients semi-empiriques, *L* représente la longueur de la membrane, *Re* est le nombre de Reynolds caractérisant le régime

d'écoulement et *Sc* le nombre de Schmidt. Les nombres de Reynolds et de Schmidt sont des nombres adimensionnels définis respectivement par :

$$Re = \frac{v \, d_h \, \rho}{\eta} \qquad \text{eq 17}$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \, D} \qquad \text{eq 18}$$

où v représente la vitesse de circulation de la solution d'alimentation et ρ sa masse volumique.

Diverses corrélations entre les nombres de Sherwood et de Reynolds ont été établies dans la littérature selon le type d'écoulement, la géométrie des modules et le type de soluté. Quelques exemples sont rassemblés dans le tableau 4.

Régime d'écoulement	**a**	**b**	**c**	**d**	**Conditions particulières**	**Auteur(s)**
Laminaire	0,664	0,5	0,33	0,33	Géométrie plane $L < 0{,}0029 d_h Re$	Grober
Laminaire	1,86	0,33	0,33	0,33	Géométrie plane $L > 0{,}0029 d_h Re$	Graetz - Leveque
Turbulent	0,04	0,75	0,33	-	-	Dittus - Boelter
Turbulent	0,023	0,875	0,25	-	$1 < Sc < 1000$	Deissler
Turbulent	0,0096	0,91	0,35	-	$Sc > 1000$	Harriot - Hamilton

Tableau 4 : *Facteurs semi-empiriques intervenant dans les corrélations entre les nombres adimensionnels de Sherwood, de Reynolds et de Schmidt* [Bouchoux, 2004].

1.2.4 Sélectivité

Il s'agit d'une grandeur sans dimension qui traduit l'aptitude d'une membrane à rejeter un soluté de type 1 plutôt qu'un soluté de type 2. On définit la sélectivité d'une membrane pour un composé 1 par rapport à un composé 2 comme :

$$S_{1/2} = \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{eq 19}$$

où T_i désigne le taux de transmission de l'espèce i.

Comme pour le taux de rejet, il est possible de raisonner sur les grandeurs observées (dépendant des conditions hydrodynamiques de filtration) ou sur les grandeurs intrinsèques (propres à la membrane).

1.2.5 Charge de surface

La plupart des matériaux membranaires, organiques ou inorganiques, acquièrent une charge de surface lorsqu'ils sont immergés dans un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. Ainsi, lorsque les dimensions des interstices entre les constituants (particules d'oxyde ou chaînes de polymère) de la matrice membranaire deviennent comparables à la portée des interactions électrostatiques, on conçoit aisément que la sélectivité de la membrane vis-à-vis d'un mélange de solutés chargés (ions, polyélectrolytes) ne va pas dépendre seulement d'un simple "effet tamis" (c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir), mais aussi des effets de charges électriques découlant de la nature chimique du matériau membranaire.

L'origine de la charge de surface d'une membrane peut provenir du caractère acide ou basique des groupements de surface (membranes organiques possédant par exemple des groupes amide, carboxyle ou sulfone (figure 10))

Polyether sulfone sulfoné

Polyamide aromatique carboxilé réticulé

Figure 10 : *Exemples de polymère entrant dans la composition des membranes organiques* [Les cahiers du CFM].

ou des propriétés amphotères des sites de surface (fonctions hydroxyle à la surface des oxydes métalliques constituant les membranes céramiques (figure 11)). L'adsorption d'espèces chargées (ions, polyélectrolytes, surfactants ioniques) à la surface du matériau peut également être responsable de la charge superficielle. La charge de surface d'une membrane dépend donc non seulement de la nature chimique du matériau membranaire mais également de son environnement physico-chimique [Les Cahiers du CFM n°4].

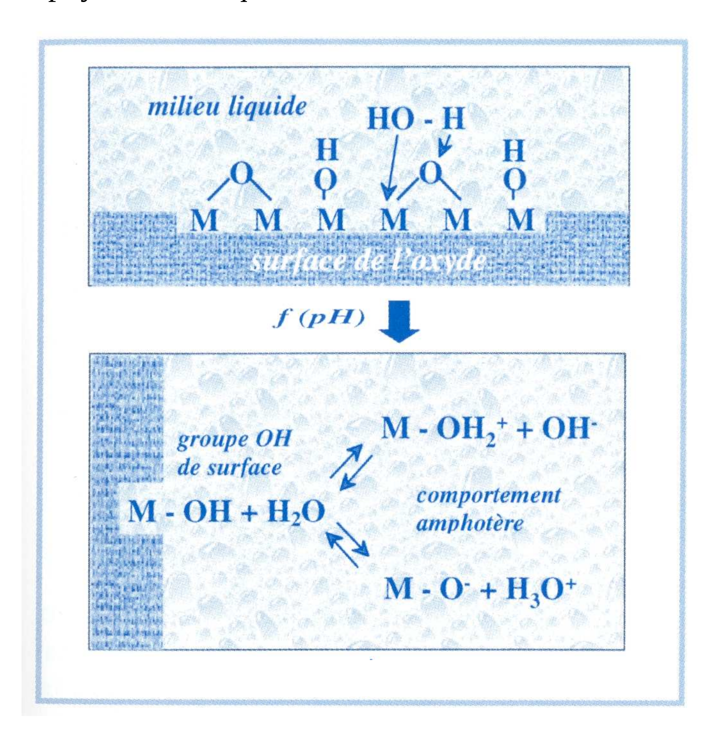


Figure 11 : *Comportement amphotère d'un oxyde métallique : hydratation et formation de la charge électrique en fonction du pH du milieu extérieur* [Les cahiers du CFM].

La création de charges à la surface du matériau membranaire entraîne une redistribution spatiale des espèces chargées en solution au voisinage de la surface. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les espèces de charge opposée et repoussent celles de même charge. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une zone appelée « double couche électrique » (DCE) (figure 12).

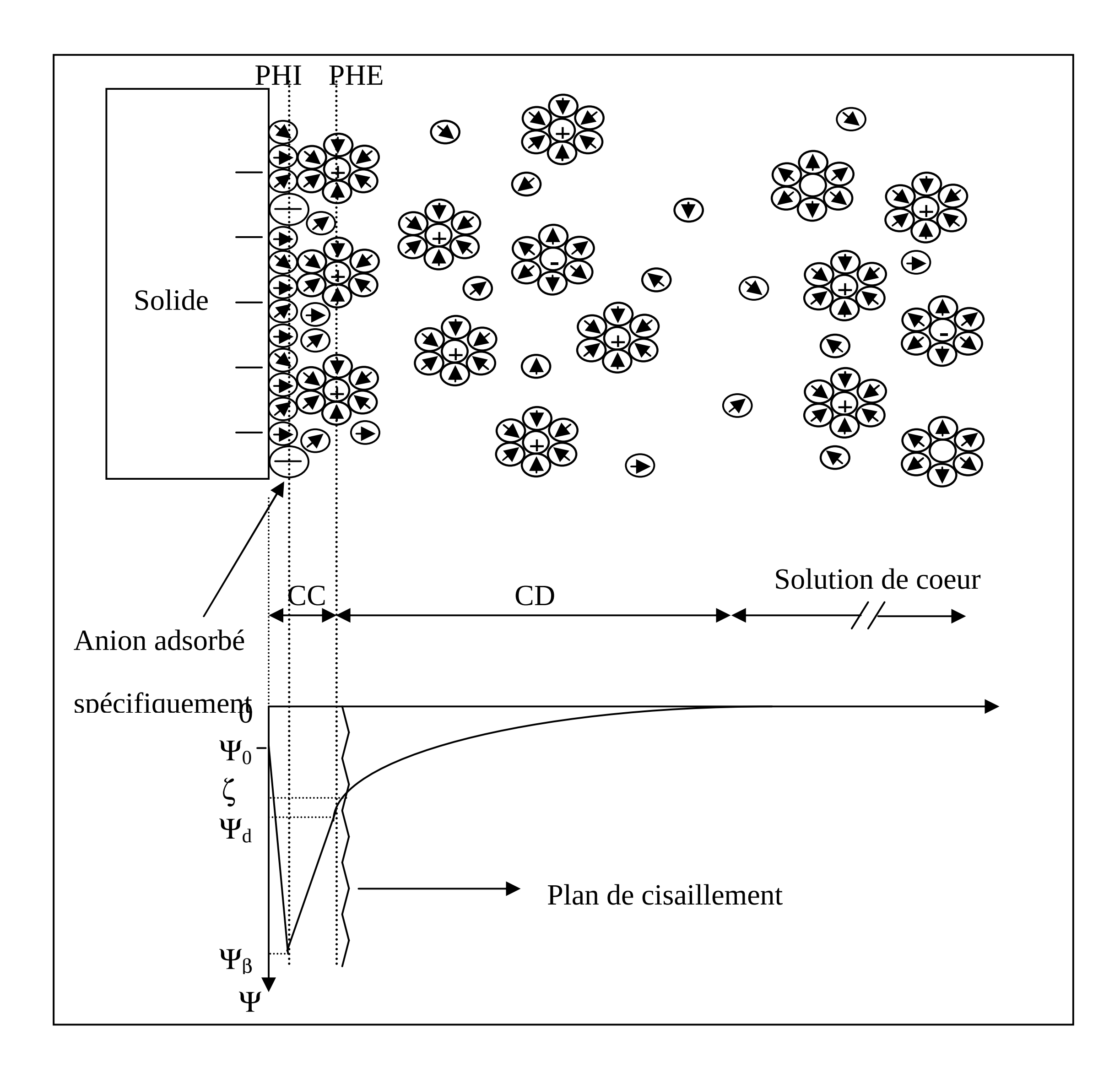


Figure 12 : *Représentation de la double couche électrique à l'interface solide-solution. PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz Externe ; CC : Couche compacte ; CD : Couche diffuse ; Ψ_0 : Potentiel de surface ; Ψ_β : Potentiel au PHI ; Ψ_d : Potentiel au PHE ;ζ : Potentiel zêta* [Les Cahiers du CFM n°4].

Le modèle le plus couramment utilisé pour décrire la structure de la DCE ("modèle Gouy-Chapman-Stern-Grahame") [Duclert, 1990 ; Chevalier, 1999] suggère que cette réorganisation conduit à la formation de deux zones distinctes, la couche compacte (ou couche de Stern) et la couche diffuse.

Couche compacte

Selon le type d'interaction ion-surface, les ions sont susceptibles de s'approcher plus au moins près de la surface. Si les interactions mises en jeu sont de nature purement électrostatique, les ions sont qualifiés d'ions indifférents [Hunter, 1981]. Ils conservent leur sphère d'hydratation et se positionnent dans un plan fictif parallèle à la surface, appelé Plan de Helmholtz Externe (PHE). Ainsi, ce denier correspond à la distance minimale d'approche du centre d'un ion solvaté attiré par la surface sous l'effet de la force d'interaction électrostatique.

Dans le cas où les interactions ions / surface ne sont pas uniquement de nature électrostatique, les ions sont dits adsorbés spécifiquement [Hunter, 1981]. Ils s'adsorbent spontanément même si la surface du matériau n'est pas chargée. Un ion adsorbé spécifiquement est susceptible de s'approcher plus près de la surface qu'un ion indifférent en perdant une partie ou la totalité de sa sphère d'hydratation.

Par définition, la couche compacte est une couche adjacente à la surface limitée par le PHE. L'épaisseur de la couche compacte est estimée entre 0,5 et 1 nm [Sasidhar et al., 1982 ; Hunter, 1993].

Couche diffuse

Le PHE marque la frontière entre la couche compacte et la couche diffuse au sein de laquelle les contre-ions (en excès par rapport à la solution de cœur) et les co-ions (déficitaires par rapport à la solution de coeur) se répartissent suivant un gradient de concentration jusqu'à atteindre les caractéristiques de la solution de coeur. La longueur de Debye (κ^{-1}) est généralement considérée égale à l'épaisseur de la couche diffuse [Lyklema, 1995] (équation 20). Ce paramètre est très utile pour estimer la portée des interactions électrostatiques.

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{2F^2 I}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}\right)^{-1/2} \qquad \text{eq 20}$$

F est la constante de Faraday, *I* la force ionique de la solution, ε_0 la permittivité du vide, ε_r la constante diélectrique du solvant, *R* la constante des gaz parfaits et *T* la température.

L'équation (20) montre que l'épaisseur de la couche diffuse diminue avec l'augmentation de la force ionique. Ce phénomène est désigné par le terme de compression de la DCE [Hunter, 1993]. Le rapport du rayon de pore moyen d'une membrane (r_p) sur la longueur de Debye (κ^{-1}) permet d'estimer la part relative du pore occupée par la couche diffuse (comparativement au canal électriquement neutre, c'est-à-dire à la solution de cœur). Ce rapport, appelé rayon électrocinétique, indique si les DCE se formant à l'intérieur des pores peuvent se développer complètement ou si au contraire elles se chevauchent (phénomène de recouvrement de DCE [Hunter, 1981]).

Ainsi, dans le cas des membranes à petits pores (basse UF et NF), la DCE occupe la totalité du pore et la variation radiale du potentiel électrostatique dans le pore devient alors négligeable.

L'interface solide-liquide peut être modélisée par deux condensateurs plans, avec :

$$\sigma_0 = C_{int} (\Psi_0 - \Psi_\beta) \qquad \text{eq 21}$$

$$\sigma_\beta = C_{int} (\Psi_\beta - \Psi_0) + C_{ext} (\Psi_\beta - \Psi_d) \qquad \text{eq 22}$$

$$\sigma_d = C_{ext} (\Psi_d - \Psi_\beta) \qquad \text{eq 23}$$

avec :

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \qquad \text{eq 24}$$

où σ_0, σ_β et σ_d représentent respectivement la densité de charge de surface, la densité de charge de la couche compacte et la densité de charge de la couche diffuse, C_{int} et C_{ext} les capacités intégrales des régions interne et externe de la couche compacte. Ψ_0, Ψ_β et Ψ_d sont respectivement le potentiel de surface, le potentiel au PHI et le potentiel au PHE.

Une grandeur généralement utilisée dans les modèles de transport couplant l'équation de Nernst-Planck étendue et la théorie de la charge fixe (voir chapitre 2) est la densité de charge volumique effective (X) définie comme le nombre de charges fixes par unité de volume de pore. Selon la géométrie de pore considérée, elle s'exprime ainsi :

$$X = -\frac{2\,\sigma_d}{F\,r_p} \qquad \text{(pores cylindriques)} \qquad \text{eq 25}$$

$$X = -\frac{\sigma_d}{F\,r_p} \qquad \text{(pores « en feuillets »)} \qquad \text{eq 26}$$

La densité de charge de la couche diffuse (σ_d) peut être calculée à partir de mesures de potentiel zêta en utilisant la théorie de Gouy-Chapman [Hunter, 1981].

2 Modélisation du transport à travers des membranes de nanofiltration

Bien que la nanofiltration soit en plein essor actuellement, il est évident que la complexité des mécanismes de transfert à travers des micropores nuit à un développement optimal de cette technique séparative sur le plan industriel. Il est donc nécessaire de développer des outils suffisamment simples et fiables permettant de comprendre et de prévoir les performances de séparation des membranes de nanofiltration.

Dans ce chapitre, nous rappelons les bases du modèle de transport SEDE (Steric, Electric and Dielectric Exclusion) [Szymczyk et al., 2005] puis nous appliquons celui-ci à la modélisation du taux de rejet et du potentiel de membrane.

2.1 Historique des modèles de transport

L'intérêt pratique d'un modèle résulte d'un difficile compromis entre sa simplicité et son réalisme. A l'heure actuelle, les propriétés de rétention des membranes de nanofiltration n'ont été étudiées qu'à partir d'approches macroscopiques. Parmi les obstacles à l'utilisation d'une description microscopique, pourtant plus détaillée et fréquemment utilisée pour l'étude du transport dans les canaux ioniques [Mamonov et al., 2003 ; Graf et al., 2004], figurent la structure complexe des membranes artificielles et l'échelle de temps caractéristique du passage d'un soluté à travers ces matériaux.

Plusieurs approches (macroscopiques) ont été développées pour décrire le transport de matière dans des membranes de filtration. La première est d'ordre phénoménologique et découle directement des lois de la thermodynamique des processus irréversibles. Les modèles

résultants considèrent la membrane comme une boite noire séparant deux compartiments. Leur intérêt majeur réside dans le fait qu'aucune information concernant la structure de la membrane n'est nécessaire, ce qui leur confère un caractère très généraliste. En s'appuyant sur les travaux d'Onsager, Staverman montra que l'ensemble des phénomènes de transport à travers une membrane pouvait être décrit, dans un système à n composants, par $n(n+1)/2$ coefficients phénoménologiques [Onsager, 1931, Staverman, 1952]. Pour un système constitué d'un solvant et d'un soluté neutre, Kedem et Katchalsky établirent les relations phénoménologiques du flux volumique et du flux molaire de soluté en fonction de trois coefficients de transport : le coefficient de réflexion de la membrane, sa perméabilité au soluté et sa perméabilité hydraulique [Kedem et al., 1958]. Ces auteurs étendirent ensuite leur approche au cas d'une solution contenant un électrolyte binaire [Kedem et al., 1963]. L'établissement des équations de flux reposant sur la théorie linéaire de la thermodynamique des processus irréversibles, celles-ci ne sont valables que pour de faibles valeurs du flux volumique et de la différence de concentration transmembranaire. Cette dernière condition n'étant en général pas vérifiée en nanofiltration, Spiegler et Kedem développèrent une approche consistant à découper fictivement la membrane en une succession de tranches élémentaires, chaque tranche séparant deux éléments fictifs de solution (de concentrations virtuelles peu différentes l'une de l'autre) en équilibre thermodynamique avec les faces de la tranche considérée [Spiegler et al., 1966]. Les équations établies dans le cadre de la théorie linéaire de la thermodynamique des processus irréversibles restent donc applicables mais prennent alors un caractère local de même que les coefficients de transport. En intégrant ces équations locales sur l'épaisseur de la membrane, Spiegler et Kedem ont établi une équation reliant le taux de rejet du soluté au flux volumique, au coefficient de réflexion de la membrane et à sa perméabilité au soluté. Le modèle de Spiegler-Kedem a été appliqué avec succès dans de nombreux cas et est encore très fréquemment utilisé aujourd'hui. Sa principale faiblesse réside dans la procédure d'intégration des équations locales de flux, qui suppose que les coefficients de transport locaux sont indépendants des concentrations virtuelles. Si cette hypothèse simplificatrice est acceptable dans le cas de membranes neutres, elle est plus critiquable dans le cas de membranes chargées séparant des solutés partiellement ou totalement ionisés[2]. La notion de charge membranaire étant absente du modèle de

[2] Sauf dans les cas limites de très faibles et de très grand flux volumiques [Lefebvre, 2003]. Ceci s'explique par le fait que dans ces deux cas les concentrations locales à l'intérieur de la membrane varient peu avec la position axiale dans la membrane. A faible flux, cela est dû à la faible capacité de rétention de la membrane tandis qu'à flux élevé, cela provient de l'allure du profil de concentration qui reste "plat" sur l'essentiel de l'épaisseur de la membrane et ne chute très brutalement que dans une région proche de la sortie de la membrane.

Spiegler-Kedem, elle fut ensuite introduite dans les expressions du coefficient de réflexion et de la perméabilité au soluté en utilisant la théorie de la charge fixe[3] [Hoffer et al., 1967, Jitsura et al., 1983]. Nakao et Kimura introduisirent des coefficients hydrodynamiques dans les expressions du coefficient de réflexion et de la perméabilité au soluté (modèle SHP[4] [Nakao et al., 1982]) afin de déterminer les paramètres structuraux (rayon de pore et rapport épaisseur sur porosité) de membranes d'ultrafiltration à partir du taux de rejet de solutés neutres.

Une autre approche, plus mécanistique, repose sur l'utilisation de l'équation de Nernst-Planck étendue (c'est-à-dire incluant le transport du soluté par convection). Cette dernière fut proposée par Schlögl à partir d'une simplification des équations de la thermodynamique des processus irréversibles [Schlögl, 1964]. L'équation de Nernst-Planck étendue est utilisée dans le modèle de charge d'espace dont les bases ont été établies par Osterle et ses collaborateurs [Morrison et al., 1965 ; Gross et al., 1968 ; Fair et al., 1971]. Ce modèle repose également sur l'équation de Navier-Stokes pour la description du flux volumique et sur l'équation de Poisson-Boltzmann pour le calcul du profil radial du potentiel électrostatique à l'intérieur des pores. En dépit de sa rigueur sur le plan fondamental, le modèle de charge d'espace a essentiellement été employé pour étudier les phénomènes électrocinétiques à l'intérieur de pores cylindriques et n'a été que très peu appliqué à l'étude la rétention d'électrolytes en raison de la complexité des calculs requis [Neogi et al., 1981; Wang et al., 1995]. Appliqué à des pores chargés et sélectifs, le modèle de charge d'espace est en effet un modèle bidimensionnel tenant compte des variations axiales et radiales de la pression, du potentiel électrostatique et des concentrations ioniques à l'intérieur de pores cylindriques. Diverses simplifications du modèle de charge d'espace ont été proposées afin de diminuer la difficulté et le temps des calculs. Jacazio et al. proposèrent par exemple de remplacer la loi de Navier-Stokes par l'équation de Poiseuille pour la description du flux volumique [Jacazio et al., 1972] tandis que d'autres auteurs utilisèrent des solutions approchées de l'équation de Poisson-Boltzmann [Hijnen et al., 1985 ; Yaroshchuk et al., 1993].

[3] La théorie de la charge fixe (ou modèle TMS) a été développée par Theorell [Theorell, 1935] et par Meyer et Sievers [Meyer et al., 1936].
[4] Steric Hindrance Pore model.

Une autre approche permettant de simplifier considérablement les calculs et de les étendre aisément au transport de mélanges d'électrolytes découlent des travaux de Schlögl et de Dresner [Schlögl, 1966 ; Dresner, 1972][5]. Dans l'approche développée par ces auteurs, l'équation étendue de Nernst-Planck est combinée à la théorie de la charge fixe : l'exclusion des solutés est régie par des équilibres thermodynamiques aux interfaces (équilibres de Donnan) et le transport à l'intérieur de la membrane est décrit par des équations de Nernst-Planck étendues couplées à une condition d'électroneutralité locale. La notion de rayon de pore est absente et la description du transport est monodimensionnelle. Wang et al. utilisèrent cette approche en introduisant les coefficients hydrodynamiques du modèle SHP [Nakao et al., 1982] dans l'équation de Nernst-Planck étendue (modèle ES[6] [Wang et al., 1995]). Dans la même période, Bowen et Mukhtar proposèrent un modèle équivalent (modèle HM[7] [Bowen et al., 1996]). Dans les travaux de ces auteurs, la notion de rayon de pore n'apparaît qu'au travers des coefficients hydrodynamiques introduits dans l'équation de Nernst-Planck étendue. Bowen et al. ont ensuite introduit la taille des pores dans les équations de partage aux interfaces sous forme d'un coefficient de partage stérique (DSPM[8] [Bowen et al., 1997]). Appliquer l'approche de Schlögl et de Dresner à des structures poreuses revient à négliger les variations radiales du potentiel électrostatique dans les pores. On parle alors d'approximation homogène. Les modèles homogènes sont donc des formes simplifiées du modèle charge d'espace dans lesquels l'équation de Poisson-Boltzmann est remplacée par une condition d'électroneutralité locale. Palmeri et al. ont défini le domaine de validité de l'approximation homogène en terme de rayon de pore et de densité de charge membranaire et montré qu'elle pouvait être appliquée raisonnablement à la plupart des membranes de nanofiltration [Palmeri et al., 1999]. Tout comme le modèle homogène DSPM proposé par Bowen et al., le modèle homogène HET[9] développé par Palmeri et al. considère un mécanisme d'exclusion des solutés chargés incluant des effets stériques et électriques [Palmeri et al., 2002]. Parmi les différences entre ces deux modèles figure le choix de la grandeur représentative de la taille des ions : le rayon cristallin est utilisé dans le modèle HET tandis que le DSPM utilise le rayon de Stokes.

[5] Schlögl étudia le transport à travers des membranes chargées pour des systèmes constitués d'un solvant et d'un électrolyte binaire. Dresner étendit l'approche de Schlögl en traitant le cas de systèmes multicomposants et démontra notamment la possibilité d'une rétention totale de certains contre-ions dans les systèmes contenant plusieurs types de contre-ions.
[6] Electrostatic and Steric-hindrance model.
[7] Hybrid Model.
[8] Donnan-Steric partitioning Pore Model.
[9] Hindered Electro Transport model.

Yaroshchuk a étudié le phénomène d'exclusion diélectrique généré par la différence des constantes diélectriques de la solution et de la membrane ("production" de charges images) et a montré qu'il pouvait jouer un rôle primordial en nanofiltration [Yaroshchuk, (2000 et 2001)]. Vezzani et Bandini ont utilisé les équations de Yaroshchuk décrivant l'interaction diélectrique liée à la "production" de forces images dans des pores en feuillet (slit pores) et les ont introduites dans le DSPM [Vezzani et al., 2002]. Bowen et Welfoot ont également modifié le DSPM en tenant compte de l'exclusion diélectrique mais en considérant que celle-ci est régie principalement par la différence d'énergie de Born d'un ion entre l'extérieur et l'intérieur des pores [Bowen et al., 2002]. Szymczyk et Fievet ont récemment proposé le modèle homogène SEDE[10] incluant l'effet des forces images (sur la base des équations établies par Yaroshchuk pour des pores cylindriques ou en feuillets) et l'effet diélectrique de Born (à l'aide d'un modèle de Born modifié) [Szymczyk et al., 2005].

[10] Steric, Electric and Dielectric Exclusion

2.2 Modèle homogène SEDE

Les couches support des membranes n'étant pas sélectives vis-à-vis des ions et des molécules organiques de faible masse moléculaire (solutés "cibles" en nanofiltration), elles ne sont pas prises en compte dans la description du transport donnée ci-après. La couche active de la membrane est décrite par un ensemble de pores droits et parallèles. Nous considérerons deux géométries de pore différentes : cylindrique et « en feuillets ». Chaque pore est caractérisé par sa longueur Δx (représentant l'épaisseur effective, incluant la tortuosité, de la couche active) et une grandeur r_p représentant le rayon de pore moyen pour des pores cylindriques ou la demi-largeur pour des pores « en feuillets » (figure 13)[11]. Afin de s'affranchir des effets de bord, nous supposerons $\Delta x >> r_p$.

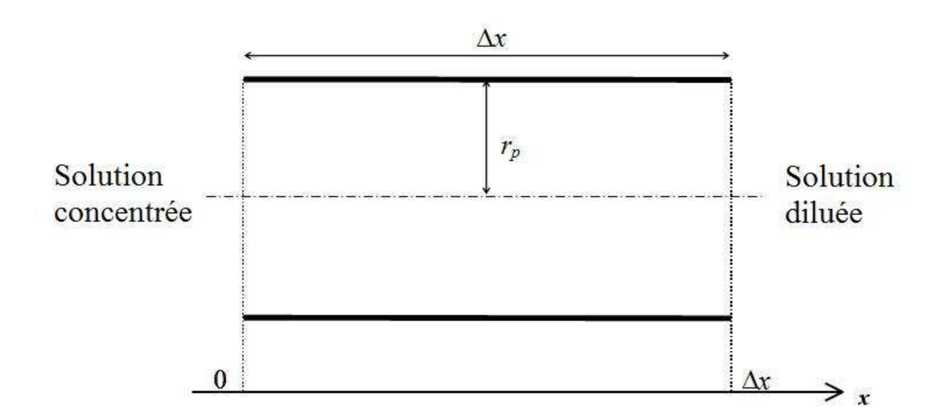


Figure 13 : *Représentation schématique d'un pore de la couche active.*

2.2.1 Equations de partage

D'une manière générale, le potentiel électrochimique d'un ion i ($\tilde{\mu}_i$) de valence z_i peut être écrit sous la forme suivante :

[11] L'effet de la distribution de la taille des pores [Aimar et al., 1990] n'est donc pas considéré dans le modèle proposé.

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + k_B T \ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right) + z_i e \Psi + W_i \qquad \text{eq 27}$$

où μ_i^0 représente le potentiel chimique standard de l'ion *i*, k_B la constante de Boltzmann, *T* la température, c_i sa concentration, c^0 la concentration standard, *e* la charge élémentaire, ψ le potentiel électrostatique et W_i l'énergie libre d'interaction incluant toutes les interactions de l'ion avec le milieu (énergie de solvatation).

Dans l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local aux deux interfaces membrane / solution, on peut écrire pour un ion *i* :

$$\bar{\tilde{\mu}}_i = \tilde{\mu}_i \qquad \text{eq 28}$$

où $\bar{\tilde{\mu}}_i$ bar représente le potentiel électrochimique à l'intérieur de la membrane. En introduisant l'équation (27) dans l'équation (28), on obtient les expressions du coefficient de partage de l'espèce *i* aux interfaces :

$$\frac{c_i^{int}}{\bar{c}_i^{int}} = \exp\left(-\frac{z_i e \Delta\Psi_D^{int} + \Delta W_i^{int}}{k_B T}\right) \qquad \text{eq 29}$$

$$\Delta W_i^{int} = -k_B T \ln \phi_i^{int} + k_B T \ln\left(\frac{\bar{\gamma}_i^{int}}{\gamma_i^{int}}\right) + \Delta W_{i,Born}^{int} + \Delta W_{i,im}^{int} \qquad \text{eq 30}$$

où le symbole *Δ* traduit une variation par rapport à la solution externe, *int* peut être remplacé par *0* ou *Δx* selon l'interface considérée et $\Delta\Psi_D^{int}$ est appelé potentiel de Donnan. Dans l'équation (30) les différents termes à droite du signe égal traduisent respectivement la contribution des effets stériques (ϕ_i^{int} représente le coefficient de partage stérique), l'effet de la variation du coefficient d'activité ionique (γ_i^{int}) entre l'intérieur et l'extérieur des pores, l'effet diélectrique de Born ($\Delta W_{i,Born}^{int}$) et l'effet diélectrique associé à la “production” de charges images ($\Delta W_{i,im}^{int}$).

Les conditions d'électroneutralité dans les solutions externes et dans la solution se trouvant à l'intérieur des pores s'expriment comme suit :

$$\sum_i z_i c_i^{int} = 0 \qquad \sum_i z_i \bar{c}_i^{int} = -X \qquad \text{eq 31}$$

où *X* représente la densité de charge volumique effective de la membrane (définie comme le nombre de moles de charges fixes par unité de volume de pore et considérée comme indépendante de la position axiale dans les pores).

2.2.1.1 Effet stérique

Le coefficient de partage stérique ϕ_i apparaissant dans l'équation (30) est défini comme le rapport de la section accessible par le soluté sur la section réelle du pore [Ferry, 1936]. En considérant un soluté sphérique, ce terme traduit le fait que le centre du soluté est exclu d'une région, adjacente à la paroi des pores, d'épaisseur égale au rayon du soluté (figure 14).

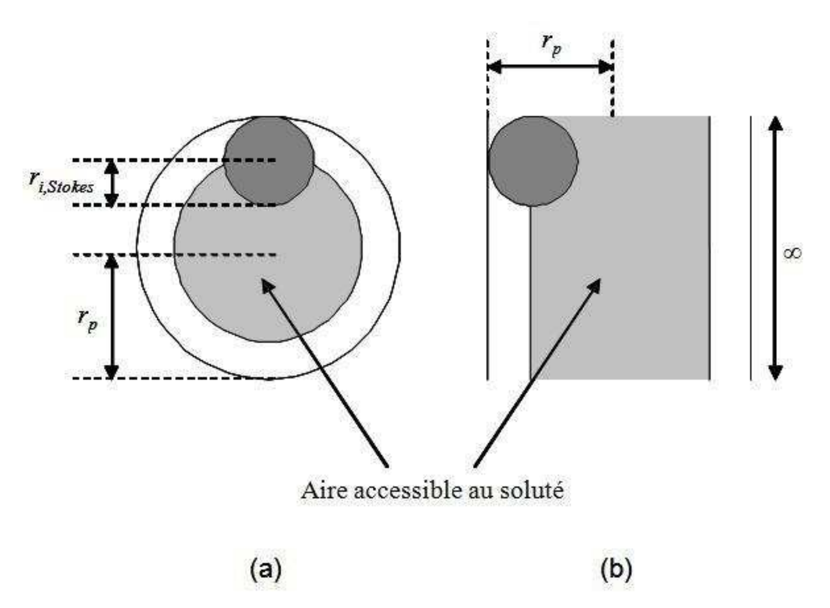


Figure 14 : *Représentation de l'aire accessible à un soluté sphérique dans un pore cylindrique (a) ou en feuillets (b)*

Selon la géométrie de pore considérée, le coefficient de partage stérique s'écrira donc :

$$\phi_i^{int} = (1-\lambda_i)^2 \quad \text{(pores cylindriques)} \qquad \text{eq 32}$$

$$\phi_i^{int} = (1-\lambda_i) \quad \text{(pores « en feuillets »)} \qquad \text{eq 33}$$

avec,

$$\lambda_i = \frac{r_{i,S}}{r_p} \qquad \text{eq 34}$$

où $r_{i,S}$ représente le rayon de Stokes du soluté et r_p le rayon des pores (pour des pores cylindriques) ou la demie hauteur des pores (pour des pores « en feuillet »).

Le rayon de Stokes ($r_{i,S}$) de chacune des espèces est calculé à partir de la relation de Stokes-Einstein :

$$r_{i,S} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_i} \qquad \text{eq 35}$$

où D_i est le coefficient de diffusion du soluté i à dilution infinie[12]. Les équations (32) et (33) sont définies pour des valeurs de λ_i comprises entre 0 (soluté ponctuel) et 1 (soluté de même taille que les pores).

Si seuls les effets stériques sont considérés dans l'expression de l'excès d'énergie de solvatation, le mécanisme d'exclusion aux interfaces résulte alors d'une combinaison d'effets électriques (Donnan, 1911) et stériques. L'introduction de l'équation (30) dans l'équation (29) conduit alors aux équations de partage utilisées dans les modèles HET [Palmeri et al., 2002] et DSPM [Bowen et al., 1997)].

2.2.1.2 Coefficients d'activité

Les coefficients d'activité ionique (γ_i^{int}) apparaissant dans l'équation (30) sont calculés à l'aide de la loi étendue de Debye-Hückel :

[12] nous négligerons l'influence de la concentration sur le coefficient de diffusion.

$$\log \gamma_i^{int} = \frac{-B^{int} z_i^2 \sqrt{I^{int}}}{1 + A^{int} r_i \sqrt{I^{int}}} \qquad \log \bar{\gamma}_i^{int} = \frac{-\bar{B}^{int} z_i^2 \sqrt{\bar{I}^{int}}}{1 + \bar{A}^{int} r_i \sqrt{\bar{I}^{int}}} \qquad \text{eq 36}$$

avec

$$A^{int} = F\sqrt{\frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon_b RT}} \qquad \bar{A}^{int} = F\sqrt{\frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon_p RT}} \qquad \text{eq 37}$$

$$B^{int} = \frac{e^2 F}{4\sqrt{2}\,\ln 10 (\varepsilon_0 \varepsilon_b RT)^{3/2}} \qquad \bar{B}^{int} = \frac{e^2 F}{4\sqrt{2}\,\ln 10 (\varepsilon_0 \varepsilon_p RT)^{3/2}} \qquad \text{eq 38}$$

où r_i est le rayon de l'ion i , I la force ionique, ε_b la constante diélectrique de la solution à l'extérieur de la membrane et ε_p la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores.

2.2.1.3 Effet diélectrique de Born

En 1920 Born a proposé un modèle permettant de calculer l'énergie de nature électrostatique intervenant dans la solvatation d'un ion sphérique de valence z_i et de rayon ionique r_i [Born, 1920]. Dans cette approche macroscopique, le solvant est assimilé à un milieu continu homogène de constante diélectrique ε_r. Le travail nécessaire pour charger un ion dans un milieu de constante diélectrique ε_r est donné par :

$$W_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r r_i} \qquad \text{eq 39}$$

Afin de déterminer le travail de charge d'un ion lorsque celui-ci se déplace du vide vers un milieu de constant diélectrique ε_r, c'est-à-dire l'enthalpie libre de solvatation, Born utilisa le cycle thermodynamique suivant (figure 15):

1. décharger l'ion sphérique dans le vide (le travail nécessaire est égal à w_d)
2. transférer la sphère non chargée du vide dans un milieu de constante diélectrique ε_r. Le travail nécessaire à ce transfert est supposé nul (w_n=0)
3. recharger la sphère dans un milieu de constante diélectrique ε_r (le travail nécessaire est égal à w_c)

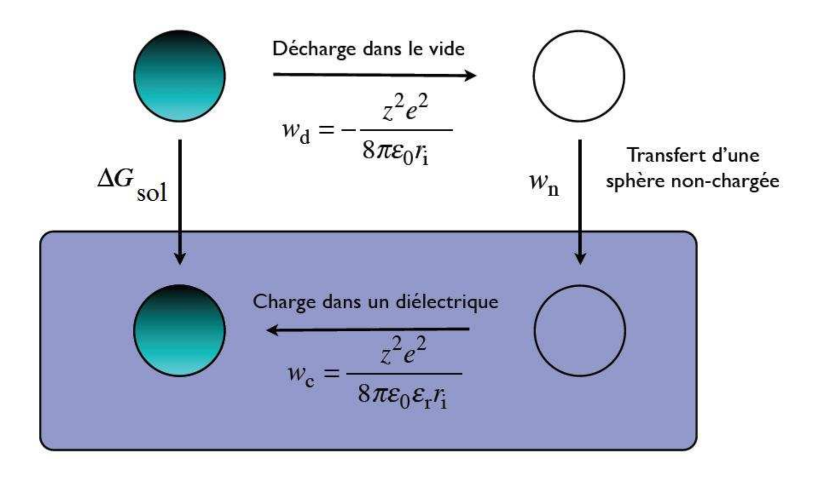


Figure 15 : *Cycle thermodynamique utilisé dans le modèle de Born.*

Ainsi selon le modèle de Born, l'enthalpie libre de solvatation est donnée par l'équation :

$$\Delta G_{sol} = \Delta W_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(\frac{1}{\varepsilon_r} - 1\right) \qquad \text{eq 40}$$

Si au lieu de considérer le transfert d'un ion du vide vers un milieu de constante diélectrique ε_r, on considère le transfert d'un ion d'un milieu de constant diélectrique ε_1 vers un milieu de constant diélectrique ε_2, le travail requis est donc égal à :

$$\Delta W_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(\frac{1}{\varepsilon_2} - \frac{1}{\varepsilon_1}\right) \qquad \text{eq 41}$$

Des études théoriques suggèrent que le confinement d'un liquide [Senapati et al., 2001] ainsi que le champ électrique généré par une surface chargée [Blaak et al., 2006] entraînent une réduction de la polarisabilité des molécules du solvant et donc une diminution de sa constante diélectrique. Appliqué aux systèmes membranaires, le modèle de Born peut être utilisé pour calculer le travail nécessaire pour transférer un ion *i* depuis la solution externe de constante diélectrique ε_b jusqu'à l'intérieur des pores à l'intérieur desquels la constante diélectrique de la solution vaut ε_p. Cependant des mesures de l'enthalpie de solvatation réalisées sur de nombreux solides ioniques montrent que celle-ci est surestimée par le modèle de Born, notamment pour les cations [Latimer et al., 1939]. Rashin et Honig

ont suggéré de remplacer le rayon de l'ion par le rayon de cavité [Rashin et al., 1985]. Le rayon de cavité ($r_{i,cav}$) représente la distance entre le centre de l'ion et le point où la constante diélectrique devient différente de celle du vide. Ils ont déterminé cette distance à partir de l'analyse des distributions de densité électronique dans des cristaux ioniques. Rashin et Honig conclurent que le rayon de cavité est proche du rayon ionique pour les anions et proche du rayon covalent pour les cations (un accord optimal avec l'expérience étant obtenu en augmentant les rayons précédents de 7 %). Szymczyk et Fievet ont utilisé l'approche de Rashin et Honig afin de calculer $\Delta W_{i,Born}^{int}$ dans le modèle SEDE [Szymczyk et al., 2005)]. La variation de l'énergie de solvatation ($\Delta W_{i,Born}^{int}$) s'écrit alors :

$$\Delta W_{i,Born}^{\mathbf{int}} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0 r_{i,cav}} \left(\frac{1}{\varepsilon_p} - \frac{1}{\varepsilon_b} \right) \qquad \text{eq 42}$$

Cette équation suppose que i) le rayon de cavité ne dépend ni de la concentration ni de la constante diélectrique, ii) la constante diélectrique est identique en tout point du pore.

2.2.1.4 Effet diélectrique dû aux charges images

Au début du XXème siècle, Heydweiller a montré expérimentalement qu'une solution contenant un sel inorganique possède une tension de surface supérieure à celle du solvant pur [Heydweiller, 1910]. D'un point de vue thermodynamique, cela traduit une déficience en soluté au voisinage de l'interface. Cette zone de déplétion ne pouvant pas être décrite par l'approche classique de Poisson-Boltzmann, Wagner proposa la première théorie des forces images [Wagner, 1924]. En raison de la discontinuité diélectrique à l'interface liquide / vapeur, le champ électrique généré par les ions polarise l'interface et les charges de polarisation induites interagissent de manière répulsive avec ces mêmes ions. Le terme « charge image » provient du fait que, dans certains cas, l'interaction générée est identique à celle qui se produirait entre un ion situé à une certaine distance de l'interface et une charge virtuelle (appelée image de l'ion) qui serait située dans la phase vapeur à égale distance de l'interface. Dans la théorie de Wagner, le potentiel d'interaction dû à la production de charges images à l'interface entre deux milieux de constantes diélectriques ε_1 et ε_2 est égal à [Wagner, 1924 ; Manciu et al., 2003] :

$$\Delta W_{Wagner}(x) = \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}\right)\frac{(z_i e)^2}{16\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 x}\exp\left(-\frac{2x}{\kappa^{-1}(x)}\right) \quad \text{eq 43}$$

où x représente la distance par rapport à l'interface et κ^{-1} la longueur d'écrantage (longueur de Debye).

Comme le montre l'équation (43), tous les ions de même valence sont caractérisés par le même potentiel d'interaction, ce qui n'est pas forcément vérifié expérimentalement. C'est la raison pour laquelle Onsager et Samaras introduisirent la taille de l'ion (r_i) dans la théorie de Wagner, [Onsager et al., 1934 ; Manciu et al., 2003] :

$$\Delta W_{OS}(x) = \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}\right)\frac{\exp\left(\frac{2r_i}{\kappa^{-1}}\right)}{1+\frac{2r_i}{\kappa^{-1}}}\frac{(z_i e)^2}{16\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 x}\exp\left(-\frac{2x}{\kappa^{-1}}\right) \quad \text{eq 44}$$

La théorie d'Onsager et Samaras donne des résultats satisfaisant à faibles concentrations [Long et al., 1942 ; Passoth, 1959] mais elle sous-estime la tension de surface pour les fortes concentrations ($c>0,2$ M) [Randles, 1963]. Une des raisons est que la théorie développée par Onsager et Samaras suppose que la longueur d'écrantage (κ^{-1}) est indépendante de la distance à l'interface. Boström et al. ont par ailleurs suggéré d'ajouter aux forces images, une force de dispersion laquelle devient prépondérante à forte concentration (les charges images étant écrantées par l'atmosphère ionique) [Boström et al., 2001].

Afin d'appliquer la théorie des charges images aux interfaces membranaires, Yaroshchuk modifia l'approche d'Onsager et Samaras en considérant toujours que la longueur d'écrantage est constante mais en la calculant sur la base de la concentration moyenne dans les pores (et non pas sur la base de la concentration de *bulk* comme c'est le cas dans la théorie d'Onsager et Samaras) [Yaroshchuk, 2000]. Yaroshchuk a établi des expressions approchées de l'énergie d'interaction résultant des forces images dans des pores chargés de différentes géométries [Yaroshchuk, 2000 et 2001]. Ses équations tiennent compte de l'écrantage de l'interaction diélectrique par la charge de surface et par l'atmosphère ionique autour d'un ion donné. Yaroshchuk a montré que l'énergie d'interaction peut être écrite comme la somme de deux termes dont l'un est fonction de la longueur d'écrantage mais pas de la distance par rapport à la surface (ce terme représente l'énergie d'interaction pour un ion situé au centre du pore) et dont l'autre dépend de la position radiale mais pas de

la longueur d'écrantage. En négligeant le second terme devant le premier, Yaroshchuk obtient des expressions approchées de l'excès d'énergie de solvatation dû à l'interaction d'un ion avec les charges de polarisation induites à la surface d'un pore chargé. Dans le cadre du modèle SEDE celles-ci s'écrivent :

$$\Delta W_{i,image}^{',int} = \frac{2\alpha_i}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{K_0(k')K_1(\nu)-\tilde{\beta}(k')K_0(\nu)K_1(k')}{I_1(\nu)K_0(k')+\tilde{\beta}(k')I_0(\nu)K_1(k')}dk' \qquad \text{eq 45}$$

pores cylindriques

$$\Delta W_{i,image}^{',int} = -\alpha_i \ln\left[1-\left(\frac{\varepsilon_p-\varepsilon_m}{\varepsilon_p+\varepsilon_m}\right)\exp\left(-2\mu^{int}\right)\right] \qquad \text{eq 46}$$

pores « en feuillets »

avec

$$\alpha_i = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_p k_B T r_p} \qquad \text{eq 47}$$

$$\nu = \sqrt{k'^2+\left(\mu^{int}\right)^2} \qquad \text{eq 48}$$

$$\mu^{int} = \frac{F}{\sqrt{\varepsilon_0\varepsilon_b RT}} r_p \sqrt{\sum_i z_i^2 c_i^{int}\phi_i^{int}\frac{\gamma_i^{int}}{\overline{\gamma}_i^{int}}\exp\left(-\frac{z_i e\Delta\Psi_D^{int}}{k_B T}-\Delta W_{i,Born}^{',int'}-\Delta W_{i,im}^{',int}\right)} \qquad \text{eq 49}$$

$$\tilde{\beta} = \frac{k'}{\nu}\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_p} \qquad \text{eq 50}$$

Dans ces équations, *k'* représente le vecteur d'onde (espace de Fourier), I_0, I_1, K_0 et K_1 les fonctions de Bessel modifiées, $\Delta\Psi_D^{int}$ le potentiel de Donnan, $\Delta W_{i,im}^{',int}$ l'effet diélectrique associé à la “production” de forces images normalisé par $k_B T$ et $\Delta W_{i,Born}^{'}$ l'excès d'énergie de solvatation dû à l'effet de Born normalisé par $k_B T$.

Comme le montrent les équations (42) et (45) à (47), l'interaction diélectrique liée à l'effet de Born ou aux forces images, varie avec le carré de la charge d'un ion. Les effets diélectriques auront donc tendance à exclure aussi bien les cations que les anions. Cela représente une différence majeure avec l'exclusion de Donnan pour laquelle certains ions (co-ions) sont exclus de la membrane tandis que les autres (contre-ions) sont attirés à l'intérieur des pores.

2.2.2 Equation de transport

Toutes les grandeurs (flux, vitesses, concentrations, potentiel électrostatique et énergies d'interaction) sont définies comme des fonctions moyennées radialement [Cwirko et al., 1989], les déviations spatiales par rapport à la moyenne étant négligées (approximation homogène).

L'équation étendue de Nernst-Planck [Schlögl, 1964] est à la base des modèles de transport actuels (ES, DSPM, HET, SEDE). Elle décrit le transport d'un soluté en termes de diffusion sous l'action d'une différence de concentration, de migration sous l'action d'un champ électrique et de convection liée au flux volumique. L'équation étendue de Nernst-Planck a été modifiée à l'aide de coefficients hydrodynamiques[13] $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ rendant compte respectivement de l'effet des parois des pores sur le transport diffusif et convectif [Anderson et al., 1974 ; Deen et al., 1980] et prend alors la forme (en utilisant des unités molaires pour le potentiel électrochimique) :

$$j_i = -K_{i,d} D_i \frac{d\bar{c}_i}{dx} - \frac{z_i \bar{c}_i K_{i,d} D_i F}{RT} \frac{d\bar{\Psi}}{dx} + K_{i,c} \bar{c}_i V \qquad \text{eq 51}$$

où j_i est le flux molaire local de l'ion i et V est la vitesse du fluide.

Les coefficients hydrodynamiques dépendent du rapport de taille entre le soluté et le pore (λ_i) mais également de la position radiale à l'intérieur du pore. L'effet de la taille finie des pores sur la diffusion et la convection peut néanmoins être estimé raisonnablement en ne considérant que les valeurs de $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ au centre des pores [Deen, 1987 ; Bowen et al., 1997 ; Bungay et al., 1973].

Dans le cas de pores en feuillets, les expressions approchées de $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ utilisées sont les suivantes [Deen, 1987] :

[13] L'introduction de facteurs hydrodynamiques pour décrire la diminution de la mobilité de solutés dans des structures poreuses a été proposée par Pappenheimer et al. [Pappenheimer et al., 1951] et Renkin [Renkin ,1954]. Les effets stériques sont également introduits à travers ces coefficients de gène à la diffusion et à la convection

$$K_{i,d} = 1 - 1.004\lambda_i + 0.418\lambda_i^3 + 0.21\lambda_i^4 - 0.169\lambda_i^5 \quad \text{eq 52}$$

$$K_{i,c} = \frac{\left(3-\phi_i^2\right)}{2}\left(1-\frac{\lambda_i^2}{3}\right) \quad \text{eq 53}$$

Dans le cas de pores cylindriques [Bungay et al., 1973] les expressions approchées de $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ sont les suivantes :

$$K_{i,d} = \frac{6\pi}{K_{i,t}} \quad \text{eq 54}$$

$$K_{i,c} = \frac{\left(2-\phi_i\right)K_{i,s}}{2K_{i,t}} \quad \text{eq 55}$$

et où $K_{i,t}$ et $K_{i,s}$ sont définis par :

$$K_{i,t} = \frac{9}{4}\pi^2\sqrt{2}\left(1-\lambda_i\right)^{-5/2}\left[1+\sum_{n=1}^{2}a_n\left(1-\lambda_i\right)^n\right]+\sum_{n=0}^{4}a_{n+3}\lambda^n \quad \text{eq 56}$$

$$K_{i,s} = \frac{9}{4}\pi^2\sqrt{2}\left(1-\lambda_i\right)^{-5/2}\left[1+\sum_{n=1}^{2}b_n\left(1-\lambda_i\right)^n\right]+\sum_{n=0}^{4}b_{n+3}\lambda^n \quad \text{eq 57}$$

avec a_1 = -73/60, a_2 = 77.293/50.400, a_3 = -22.5083, a_4 = -5.6117, a_5 = -0.3363, a_6 = -1.216, a_7 = 1.647, b_1 = 7/60, b_2 = -2.227/50.400, b_3 = 4.0180, b_4 = -3.9788, b_5 = -1.9215, b_6 = 4.392, b_7 = 5.006. ϕ_i et λ_i sont donnés par les équations (32) à (34).

2.2.3 Taux de rejet ionique

Le processus de séparation est modélisé par la succession d'étapes suivante : (i) tout d'abord, les solutés se répartissent à l'interface membrane / rétentat selon les équations de partage décrites précédemment ; (ii) le transport des solutés à l'intérieur de la couche active est ensuite décrit par l'équation de Nernst-Planck étendue ; (iii) finalement, les solutés se répartissent à l'interface membrane / perméat (selon les mêmes lois de distribution qu'à l'interface membrane / solution d'alimentation).

La chute de pression dans les couches support n'est pas toujours négligeable par rapport à la différence de pression appliquée à travers la membrane et est en général difficile à évaluer. Afin de s'affranchir de cette difficulté, il est préférable d'utiliser le flux volumique comme variable indépendante plutôt que la différence de pression. En effet, à l'état stationnaire, le flux volumique est constant et identique dans chacune des couches traversées par le fluide. Le flux molaire d'un soluté (défini par unité d'aire de pore) est relié au flux volumique J_V (grandeur mesurable définie par unité d'aire de membrane) comme suit :

$$j_i = c_i^{\Delta x} V = \frac{J_V c_i^{\Delta x}}{A_k} \qquad \text{eq 58}$$

où A_k représente la porosité de la couche active.

En introduisant l'équation (58) dans l'équation (51) et en supposant que les variations de l'excès d'énergie de solvatation sont négligeables à l'intérieur des pores, on obtient l'expression du gradient de concentration d'un ion i dans la couche active :

$$\frac{d\bar{c}_i}{dx} = \frac{J_V}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k}\left(K_{i,c}\bar{c}_i - c_i^{\Delta x}\right) - \frac{z_i F \bar{c}_i}{RT}\frac{d\bar{\Psi}}{dx} \qquad \text{eq 59}$$

L'équation d'électroneutralité (eq 31) et l'équation (59) permettent d'exprimer le gradient de potentiel électrique à travers les pores sous la forme suivante :

$$\frac{d\bar{\Psi}}{dx} = \frac{\sum_i \frac{z_i J_V}{K_{i,d} D_{i,\infty} A_k}\left(K_{i,c}\bar{c}_i - c_i^{\Delta x}\right)}{\frac{F}{RT}\sum_i \bar{c}_i z_i^2} \qquad \text{eq 60}$$

Le taux de rejet intrinsèque d'un ion i ($R_{i,\text{int}}$) est défini comme la fraction de cet ion retenue par la membrane à l'état stationnaire:

$$R_{i,\text{int}} = 1 - \frac{c_i^{\Delta x}}{c_i^{0}} \qquad \text{eq 61}$$

2.3 Application du modèle SEDE à l'étude du potentiel de membrane

L'étude du transport d'un soluté à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration permet d'obtenir des informations relatives aux propriétés électriques de surface du matériau membranaire [Yamauchi et al., 1989 ; Asaka, 1990 ; Takagi et al., 1996]. Lorsqu'une membrane neutre sépare deux compartiments contenant le même électrolyte à la même pression hydrostatique mais à des concentrations différentes, le transport des ions à l'instant initial résulte de la diffusion des cations et des anions en fonction de leurs gradients de concentration. Comme les mobilités des ions sont généralement différentes, il se crée un flux de charges d'un compartiment à l'autre. Ce flux induit un champ électrique dans la zone de diffusion (établissement d'un potentiel de diffusion ou potentiel de jonction) qui s'oppose au déplacement des espèces les plus mobiles et au contraire accélère les plus lentes jusqu'à ce que leurs flux soient égaux. Ainsi, après un régime transitoire très bref, il s'établit un régime stationnaire de diffusion pendant lequel le flux ionique est électriquement neutre (le régime n'est réellement stationnaire que si les concentrations dans les deux compartiments sont maintenues constantes dans le temps) [Brun, 1989]. Dans le cas d'une membrane chargée, les interactions électrostatiques peuvent influencer de manière non négligeable le transport des espèces ioniques qui résulte alors d'un phénomène d'exclusion - diffusion [Westermann-Clark et al., 1986]. La différence de potentiel s'établissant de part et d'autre de la membrane est alors appelée potentiel de membrane.

Le transport sous l'action d'un gradient de concentration peut être abordé de différentes manières. Le potentiel de membrane a été étudié par une approche thermodynamique par Henderson basée sur les travaux de Planck. La relation de Planck-Henderson, largement utilisée dans la littérature, permet d'étudier les propriétés électrocinétiques des membranes [Szymczyk et al., 1998 ; Benavente et al., 2001]. Szymczyk et al. ont étudié l'influence de la concentration et du pH sur le nombre de transport d'ions dans une membrane céramique microporeuse séparant des électrolytes binaires symétriques et asymétriques [Szymczyk et al., 1998]. D'autres études ont été réalisées au moyen du modèle de charge d'espace [Fievet et al., 1999 ; Shang et al., 2006]. Fievet et al. ont étudié

théoriquement l'effet de la charge et de la nature du sel sur le potentiel de membrane. Le potentiel de membrane a également été étudié à l'aide du modèle homogène dans le cas de membranes poreuses [Takagi et al., 1996 et 2001] et de membranes échangeuses d'ions [Kimura et al., 2005].

Dans la suite de ce travail, le modèle SEDE est appliqué à l'étude du potentiel de membrane afin d'étudier l'influence des effets stérique, électrique et diélectriques sur le phénomène d'exclusion-diffusion. D'après l'approche TMS [Theorell, 1935 ; Meyer et al. , 1936], le potentiel de membrane ($\Delta\Psi_m$) peut être décomposé en deux contributions :

- la différence des potentiels de Donnan aux interfaces ($\Delta\Psi_D^{\Delta x}$ and $\Delta\Psi_D^0$: Δx and 0 font respectivement référence à l'interface membrane / solution la plus diluée et à l'interface membrane / solution la plus concentrée)
- le potentiel de diffusion à l'intérieur de la membrane ($\Delta\Psi_{diff}$)

Le potentiel de membrane peut donc s'écrire :

$$\Delta\Psi_m = \Delta\Psi_D^{\Delta x} - \Delta\Psi_D^0 + \Delta\Psi_{diff} \qquad \text{eq 62}$$

2.3.1 Potentiel de Donnan

Afin de faire apparaître le potentiel de Donnan, les équations (29-30) peuvent être réécrite de la manière suivante :

$$\Delta\Psi_D^{int} = \overline{\Psi}^{int} - \Psi^{int} = \frac{k_B T}{z_i e} \ln\left(\frac{\kappa_i^{int} c_i^{int}}{\overline{c}_i^{int}}\right) \qquad \text{eq 63}$$

avec

$$\kappa_i^{int} = \phi_i^{int} \exp\left(-\Delta W_{i,Born}^{',int}\right) \exp\left(-\Delta W_{i,image}^{',int}\right) \qquad \text{eq 64}$$

2.3.2 Potentiel de diffusion

En l'absence de flux volumique (on suppose que la différence de concentration est suffisamment faible pour que la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane n'engendre pas de flux volumique) l'équation (51) prend la forme[14] :

$$j_i = -K_i D_i \left(\frac{d\bar{c}_i}{dx} + \frac{F z_i \bar{c}_i}{RT} \frac{d\bar{\psi}}{dx} \right) \qquad \text{eq 65}$$

A l'état stationnaire, aucun courant ne traverse la membrane ce qui se traduit par la relation suivante :

$$\sum_i F z_i j_i = 0 \qquad \text{eq 66}$$

En introduisant l'équation (65) dans la condition de courant nul (eq 66), on peut écrire :

$$\frac{d\bar{\Psi}}{dx} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i K_i D_i z_i \frac{d\bar{c}_i}{dx}}{\sum_i K_i D_i z_i^2 \bar{c}_i} \qquad \text{eq 67}$$

En considérant l'approximation Henderson le profil de concentration dans le pore peut être écrit :

$$\bar{c}_i(x) = \frac{\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^{0}}{\Delta x} x + \bar{c}_i^{0} \qquad \text{eq 68}$$

En introduisant l'équation (68) dans l'équation (68) puis en intégrant celle-ci sur la longueur du pore, on obtient l'expression suivante du potentiel de diffusion ($\Delta\Psi_{diff}$) :

$$\Delta\Psi_{diff} = -\frac{k_B T}{e} \frac{\sum_i K_i D_i z_i (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^{0})}{\sum_i K_i D_i z_i^2 (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^{0})} \ln \left(\frac{\sum_i K_i D_i z_i^2 \bar{c}_i^{0}}{\sum_i K_i D_i z_i^2 \bar{c}_i^{\Delta x}} \right) \qquad \text{eq 69}$$

---

[14] $K_i \equiv K_{i,d}$ car le terme convectif est négligé

2.3.3 Potentiel de membrane

En introduisant les équations (63) et (69) dans l'équation (62), on obtient l'expression suivante du potentiel de membrane [Matsumoto et al., 1998 ; Takagi et al., 2001] :

$$\Delta\Psi_m = \frac{k_B T}{z_i e}\ln\left(\frac{\kappa_i^{\Delta x}\bar{c}_i^{0}}{2\bar{c}_i^{\Delta x}\kappa_i^{0}}\right) - \frac{k_B T}{e}\frac{\sum_i K_i D_i z_i (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^{0})}{\sum_i K_i D_i z_i^2 (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^{0})}\ln\left(\frac{\sum_i K_i D_i z_i^2 \bar{c}_i^{0}}{\sum_i K_i D_i z_i^2 \bar{c}_i^{\Delta x}}\right) \qquad \text{eq 70}$$

3 Recueil de publications

La complexité des mécanismes de transfert en nanofiltration (NF) nuît à un développement optimal de ce procédé sur le plan industriel. C'est pourquoi les recherches visant à relier les caractéristiques d'un nanofiltre à ses propriétés de transfert et à mettre au point des outils fiables de modélisation du transport, s'intensifient depuis quelques d'années.

Un tel modèle a été récemment développé par Szymczyk et Fievet [Szymczyk et al., 2005]. Celui-ci se différencie des autres modèles par la prise en compte simultanée de trois types d'interaction : l'exclusion stérique, l'exclusion de Donnan et les effets diélectriques incluant à la fois les effets de Born et les forces images. La validation de ce modèle passe nécessairement par une comparaison des taux de rejet calculés à ceux obtenus expérimentalement. Or, la détermination expérimentale de certains paramètres du modèle, en particulier la densité de charge volumique à l'intérieur des pores et la constante diélectrique dans les pores, est extrêmement difficile, voire impossible.

Afin de pouvoir déterminer ces paramètres, il m'a été proposé d'étendre l'application du modèle SEDE à l'étude du potentiel de membrane. Ce travail, à la fois théorique et expérimental, a donné lieu à 3 publications.

La première publication est consacrée à l'étude théorique de l'influence des effets stérique, électrique et diélectriques sur le potentiel de membrane dans le cas d'un mélange binaire (2 ions). Le rapport des concentrations de part et d'autre de la membrane a été fixé à 2. Les calculs ont été effectués en considérant des membranes neutres puis chargées et un électrolyte asymétrique, le chlorure de calcium, à différentes concentrations. Dans le formalisme du modèle SEDE, le potentiel de membrane est la somme de deux contributions : la différence des potentiels de Donnan aux interfaces membrane / solutions externes et le potentiel de diffusion à l'intérieur de la membrane. L'étude révèle que la mesure du potentiel de membrane à concentration élevée pourrait constituer une méthode alternative pour déterminer la taille moyenne des pores d'une membrane de NF.

Dans la seconde publication est proposée une analyse simultanée de deux grandeurs caractéristiques du transport : le potentiel de membrane et le taux de rejet ionique. L'objectif est de caractériser la membrane en termes de densité de charge volumique et de constante diélectrique à l'intérieur des pores et ainsi de tester la cohérence globale du modèle SEDE. Les expériences ont été menées avec une membrane de 2ème génération en polyamide et des solutions de chlorure de calcium à différentes concentrations (0.30 à 11 $mol.m^{-3}$). Les résultats obtenus démontrent la cohérence globale du modèle SEDE ainsi que l'importance de phénomènes d'exclusion autres que stérique et électrique, probablement diélectrique.

La troisième publication fait suite à la première. Elle concerne l'étude théorique du potentiel de membrane s'établissant de part et d'autre d'une membrane de NF séparant deux solutions ternaires (3 ions). Le rapport des concentrations de part et d'autre de la membrane est fixé à 2 pour chaque ion. Les calculs sont effectués avec une membrane chargée négativement et des mélanges constitués de chlorure de potassium et de chlorure de calcium. Il ressort de cette étude qu'aux fortes concentrations, le potentiel de membrane tend vers une constante dépendant de la composition du mélange, de la taille et de la constante diélectrique dans les pores. Puisque la mesure du potentiel de membrane avec des solutions binaires concentrées permet de déterminer la taille des pores (publication n°1), les mesures réalisées avec des mélanges ternaires permettraient alors d'estimer la constante diélectrique à l'intérieur des pores (sans avoir besoin d'effectuer des mesures supplémentaires de taux de rejet d'ions).

Publication 1 : Influence of Steric, Electric, and Dielectric Effects on Membrane Potential

Y. Lanteri, A. Szymczyk et P. Fievet

Langmuir **2008,** *24,* 7955-7962

Publication 2 : Evaluation of the steric, electric, and dielectric exclusion model on the basis of salt rejection rate and membrane potential measurements

Y. Lanteri, P. Fievet et A. Szymczyk

Journal of Colloid and Interface Science 331 (2009) 148–155

Publication 3 : Membrane potential in multi-ionic mixtures

Y. Lanteri, A. Szymczyk et P. Fievet

Submitted in The Journal of Physical Chemistry

Membrane potential in multi-ionic mixtures

Y. Lanteri[1], A. Szymczyk[2], P. Fievet[1]

[1]*Institut UTINAM, UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, Besançon Cedex 25030, France*

[2]*Chimie et Ingénierie des Procédés, UMR CNRS 6226, Université de Rennes 1 / ENSCR, 263 Avenue du Général Leclerc, Bâtiment 10 A, CS 74205, 35042 Rennes Cedex, France*

Abstract

The membrane potential arising through charged porous membranes separating electrolyte mixtures at identical hydrostatic pressures but different concentrations was investigated theoretically. Transport phenomena were described through the Nernst-Planck formalism while ion partitioning at the membrane / solution interfaces was accounted for by means of modified Donnan equations including steric and dielectric effects. The high-concentration limit of the membrane potential depends on the mixture composition and on the pore size as well. A specific feature of membrane potential in multi-ionic systems is its dependence at high-concentration with the effective dielectric constant of the solution confined inside pores. Indeed, the effective dielectric constant inside pores does not affect the high-concentration limit of the membrane potential in the case of single-salt solutions. The low-concentration limit of the membrane potential is independent of the mixture composition, of the effective dielectric constant inside pores and of the pore radius but it is ruled by counterions with the highest charge number.

The membrane potential measured at high salt concentration with single-salt solutions and electrolyte mixtures could be used to determine the pore size and the effective dielectric constant inside pores, respectively. This may constitute an alternative way for membrane

characterization with the advantage of avoiding the need of additional rejection rate measurements.

1. Introduction

Investigating ion transport induced by a concentration gradient has proved to be an efficient way to characterize the surface electrical properties of ion-exchange[1-7] and porous membranes like microfiltration[8, 9], ultrafiltration[10-12] and nanofiltration[13-16] membranes.

Theoretical studies on the membrane potential phenomenon have been performed from either the Teorell-Meyer-Sievers (TMS) model[17, 18] or the space charge (SC) model[19]. Westermann-Clark and Anderson compared membrane potentials predicted by these two approaches in the case of 1-1 electrolytes.[20] Their findings showed that the TMS model and the much more complex SC model led to similar results for sufficiently low surface charge densities. Shang et al. showed that TMS and SC models coincide with each other for slightly charged membranes separating symmetric or asymmetric electrolytes provided the pore radius is less than 5.0 nm.[21] Otherwise, the TMS model (which neglects radial variations of both electrical potential and ion concentrations) was shown to overestimate the membrane potential.

Steric hindrance is known to play a role in the separation of solutes by nanofiltration membranes and is taken into account in modern transport models.[22, 23] Cervera et al.[24] and Lanteri et al.[25] investigated the membrane potential phenomena with binary electrolytes by including ion size effects in the SC model and the TMS model, respectively. They concluded that ion size effects lead to an increase in the membrane potential. Lanteri el al. also investigated the influence of dielectric effects on the membrane potential arising through a membrane separating two solutions of the same single electrolyte. For charged membranes, it was shown that both steric and dielectric effects increase the membrane potential at a given concentration but the high-concentration limit of the membrane potential is affected only by steric effects.

All the above-mentioned works were performed by considering binary electrolytes. In the present work, we extend our previous analysis[25] including both steric and dielectric effects in the case of the membrane potential arising through charged membranes separating multi-ionic mixtures. Special attention is paid to the low and high-concentration limits of the membrane potential in ternary mixture made of a symmetric electrolyte (KCl) and an asymmetric one ($CaCl_2$) with a common anion.

2 Theoretical background

The electrical potential difference arising through a membrane that separates two solutions of the same electrolyte(s) at the same temperature and hydrostatic pressure but at different concentrations is termed membrane potential.[1] The current work deals with the theoretical analysis of the membrane potential phenomenon occurring when a charged membrane separates multi-ionic mixtures.

Within the scope of the TMS model (and related models like the SEDE model), the membrane potential ($\Delta\Psi_m$) can be split in two components, namely the difference between the Donnan potentials at each interface ($\Delta\Psi_D^{\Delta x}$ and $\Delta\Psi_D^0$: superscripts Δx and 0 refer to the interface between the membrane and the most diluted solution and the interface between the membrane and the most concentrated solution, respectively) and the diffusion potential ($\Delta\Psi_{diff}$) arising through the membrane pores [1]

$$\Delta\Psi_{\mathrm{m}} = \Delta\Psi_{\mathrm{D}}^{\Delta x} - \Delta\Psi_{\mathrm{D}}^{0} + \Delta\Psi_{\mathrm{diff}} \tag{1}$$

We limit ourselves to the situation where diffusion drives all ions towards the same direction, i.e. from 0 towards □x.

2.1 Donnan potential

At each interface the partitioning coefficient of an ion *i* is defined as the ratio of its concentration just inside the membrane pores, $\bar{c}_i^{\mathrm{int}}$, to its concentration just outside the membrane, c_i^{int} (superscript “int” stands for 0 or Δx depending on the interface that is considered). Within the scope of the SEDE model the partitioning coefficient accounts for steric hindrance, the Donnan exclusion and dielectric exclusion [26]

$$\frac{\bar{c}_i^{\text{int}}}{c_i^{\text{int}}} = \kappa_i^{\text{int}} \exp\left(-\frac{z_i e \Delta\Psi_D^{\text{int}}}{k_B T} \right) \tag{2}$$

where z_i is the charge number of ion *i*, *e* the elementary charge, k_B the Boltzmann constant, *T* the absolute temperature and κ_i^{int} is the non-Donnan partitioning coefficient defined as

$$\kappa_i^{\text{int}} = \phi_i^{\text{int}} \exp\left(-\Delta W_{i,Born}^{'\text{int}}\right) \exp\left(-\Delta W_{i,image}^{'\text{int}}\right) \tag{3}$$

where ϕ_i^{int} represents the steric partitioning coefficient for ion *i* (which is defined as the ratio of the available section for ion *i* to the pore cross section), $\Delta W_{i,Born}^{'\text{int}}$ and $\Delta W_{i,image}^{'\text{int}}$ denote the increase in the interaction energy due to Born dielectric effect and image forces, respectively (the prime symbol indicates that both terms are scaled on $k_B T$).

Considering cylindrical pores, the steric coefficient is given by

$$\phi_i^{\text{int}} = \left(1 - \lambda_i\right)^2 \tag{4}$$

with $\lambda_i = r_i / r_p$, r_i is the Stokes radius of ion *i* and r_p the pore radius.

The work of charge transfer from external solutions characterized by a dielectric constant ε_b to a medium with the dielectric constant ε_p is given by

$$\Delta W'^{\text{int}}_{i,Born} = \frac{(z_i e)^2}{8\pi\varepsilon_0 k_B T r_{i,cav}} \left(\frac{1}{\varepsilon_p} - \frac{1}{\varepsilon_b} \right) \qquad (5)$$

where ε_0 is the vacuum permittivity and $r_{i,cav}$ the radius of the cavity formed by the ion *i* in the solvent.[27] Within the scope of the SEDE model, ε_p corresponds to the effective dielectric constant of the solution inside pores and ε_b to the dielectric constant of the external bulk solution.

The dielectric exclusion resulting from image forces has been reviewed recently by Yaroshchuk who derived approximate expressions for the interaction energy due to image forces.[28] These equations account for the screening of the interaction between the ion and the polarized interface by the membrane fixed charge and the ionic atmosphere as well. Within the scope of the SEDE model, these equations read as follows in the case of cylindrical pores[26]

$$\Delta W'^{\text{int}}_{i,image} = \frac{2\alpha_i}{\pi} \int_0^\infty \frac{K_0(k)K_1(\nu) - \tilde{\beta}(k)K_0(\nu)K_1(k)}{I_1(\nu)K_0(k) + \tilde{\beta}(k)I_0(\nu)K_1(k)}\, dk \qquad (6)$$

where I_0, I_1, K_0, K_1 are the modified Bessel functions, *k* the wave vector and

$$\alpha_i = \frac{(z_i e)^2}{8\pi k_B T r_p \varepsilon_0 \varepsilon_p} \qquad (7)$$

$$\nu = \sqrt{k^2 + \left(\mu^{\text{int}}\right)^2} \qquad (8)$$

with

$$\mu^{\text{int}} = \kappa^{\text{int}} r_p \sqrt{\sum_i \frac{z_i^2 c_i^{\text{int}} \phi_i^{\text{int}} \exp(-\frac{z_i e}{k_B T} \Delta\Psi_D^{\text{int}} - \Delta W_{i,Born}^{'\text{int}} - \Delta W_{i,image}^{'\text{int}})}{2I^{\text{int}}}} \tag{9}$$

with

$$\kappa^{\text{int}} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_p RT}{2F^2 I^{\text{int}}} \right)^{-1/2} \tag{10}$$

where F is the Faraday constant, R is the ideal gas constant and I^{int} is the ionic strength defined as

$$I^{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_i c_i^{\text{int}} z_i^2 \tag{11}$$

$$\beta^{\text{int}} = \frac{k}{\nu} \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_p} \right) \tag{12}$$

where ε_m is the dielectric constant of the membrane material.

Rearranging eq 2 and considering $c_i^0 = 2c_i^{\Delta x}$ yields the following expression for the difference in the Donnan potentials appearing in eq 1

$$\Delta\Psi_D^{\Delta x} - \Delta\Psi_D^{0} = \frac{k_B T}{z_i\, e} \ln\left(\frac{\kappa_i^{\Delta x} \bar{c}_i^{0}}{2 \bar{c}_i^{\Delta x} \kappa_i^{0}} \right) \tag{13}$$

2.2 Diffusion potential

The Nernst-Planck equation (NPE) describes ion transport through membrane pores in terms of diffusion and electromigration. The volume flux resulting from the osmotic pressure gradient is assumed to be negligible and is disregarded throughout this work. Since pore length of synthetic membranes is much larger that their diameter, ion molar fluxes (j_i) can be considered one-dimensional and the NPE reads as follows

$$j_i = -K_i D_i \left(\frac{d\bar{c}_i}{dx} + \frac{F z_i}{RT} \bar{c}_i \frac{d\overline{\Psi}}{dx} \right) \tag{14}$$

where D_i is the diffusion coefficient at infinite dilution, $\bar{c}_i$ and $\overline{\Psi}$ are the local ion concentration and electrostatic potential inside pores, respectively and K_i is the hindrance diffusion coefficient accounting for the effect of finite ion and pore sizes. For cylindrical pores, the hindrance diffusion factor takes the approximate form[29]

$$K_i = \frac{6\pi}{K_{i,t}} \tag{15}$$

$$K_{i,t} = \frac{9}{4}\pi^2 \sqrt{2}(1-\lambda_i)^{-5/2}\left[1 + \sum_{n=1}^{2} a_n (1-\lambda_i)^n \right] + \sum_{n=0}^{4} a_{n+3}\lambda_i^n \tag{16}$$

with a_1=-73/60, a_2=77.293/50.400, a_3=-22.5083, a_4=-5.6117, a_5=-0.3363, a_6=-1.216, a_7 1.647.

At steady state, the ion fluxes are coupled via the zero net electrical current flowing through the membrane pores

$$\sum_i F z_i j_i = 0 \qquad (17)$$

The electro-neutrality condition within the membrane pores reads as follows

$$\sum_i \bar{c}_i z_i = -X \qquad (18)$$

where X is the membrane volume charge density.

Introducing eq 14 into eq 17 yields

$$\frac{d\overline{\Psi}}{dx} = -\frac{k_B T}{e}\left(\frac{\sum_i K_i D_i z_i \frac{d\bar{c}_i}{dx}}{\sum_i K_i D_i z_i^2 \bar{c}_i}\right) \qquad (19)$$

Assuming constant concentration gradients[3] we can write

$$\bar{c}_i(x) = \frac{\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^{0}}{\Delta x} x + \bar{c}_i^{0} \qquad (20)$$

where Δx is the pore length.

Rearranging eq 19 and eq 20 and integrating between pore ends leads to the following expression for the diffusion potential for any number of ions

$$\Delta\Psi_{diff} = -\frac{k_B T}{e}\left(\frac{\sum_i K_i D_i z_i (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^{0})}{\sum_i K_i D_i z_i^2 (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^{0})}\right)\ln\left(\frac{\sum_i K_i D_i z_i^2 \bar{c}_i^{0}}{\sum_i K_i D_i z_i^2 \bar{c}_i^{\Delta x}}\right) \quad (21)$$

2.3 Membrane potential

Introducing eq 13 and eq 21 into eq 1 yields the following expression for the membrane potential arising through a porous membrane separating two multi-ionic mixtures

$$\Delta\Psi_m = \frac{k_B T}{z_i e}\ln\left(\frac{\kappa_i^{\Delta x}\bar{c}_i^{0}}{2\bar{c}_i^{\Delta x}\kappa_i^{0}}\right) - \frac{k_B T}{e}\left(\frac{\sum_i K_i D_i z_i (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^{0})}{\sum_i K_i D_i z_i^2 (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^{0})}\right)\ln\left(\frac{\sum_i K_i D_i z_i^2 \bar{c}_i^{0}}{\sum_i K_i D_i z_i^2 \bar{c}_i^{\Delta x}}\right) \quad (22)$$

3 Results and discussion

Although eq 22 was derived for mixtures with any number of ions, we now focus on ternary mixtures composed of a symmetric electrolyte (KCl) mixed with an asymmetric one ($CaCl_2$) with a common anion. As mentioned in the previous section, we limit ourselves to the situation where diffusion drives all ions towards the same direction. For all calculations presented here, a factor 2 was set for the concentration ratio of each ion, i.e. $c_i^0 = 2c_i^{\Delta x}$.

3.1 Influence of the steric, electric and dielectric effects on membrane potential

Let us define α as the ratio of cation external concentrations

$$\alpha = \frac{c_{K^+}^{int}}{c_{Ca^{2+}}^{int}} \quad (23)$$

Figs. 1 - 4 show the variation of the membrane potential and its components (i.e. the difference in Donnan potentials and the diffusion potential) with the concentration of the

concentrated compartment for various membrane volume charge densities (X), pore radii (r_p), effective dielectric constants inside pores (ε_p) and membrane dielectric constants (ε_m), respectively. Results shown in Figs. 1 – 4 were obtained by setting equal cation concentrations, i.e. α = 1.

The electroneutrality condition outside the membrane pores reads as follows

$$\sum_i z_i c_i^{int} = 0 \qquad (24)$$

The external (i.e. outside the membrane pores) chloride concentration is given straightforwardly by introducing eq 23 into eq 24 and we can write



$$c_{Cl^-}^{int} = (2+\alpha)c_{Ca^{2+}}^{int} \qquad (25)$$

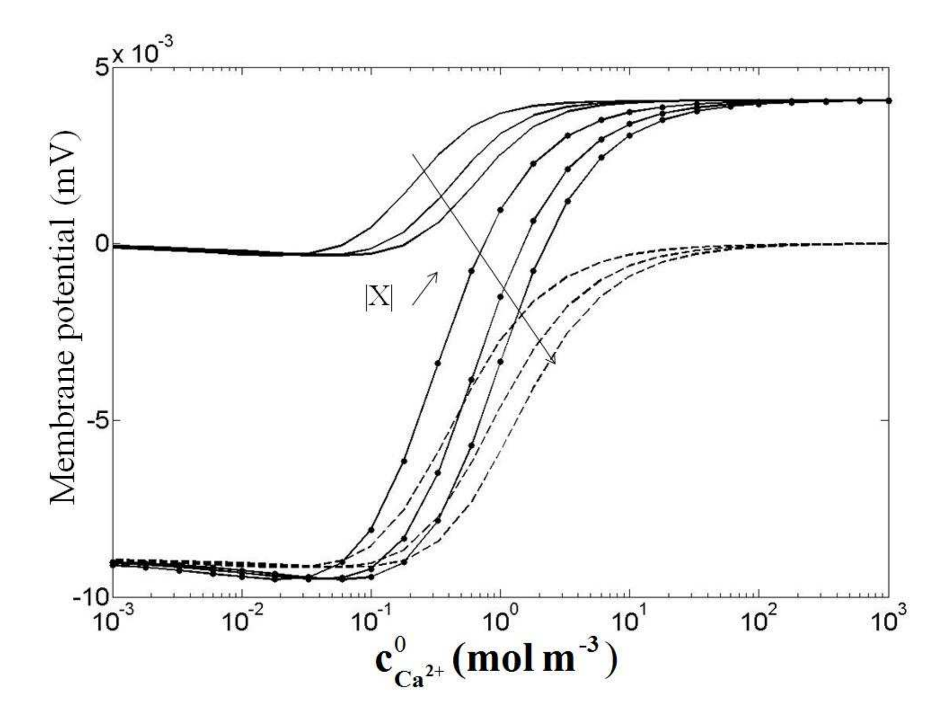


Figure 1: Membrane potential (-•-), difference between Donnan potentials (--) and diffusion potential (-) vs. $c^0_{Ca^{2+}}$ for various volume charge densities (X = -3, -2, -1 eq m^{-3}); α = 1; no steric effects; no dielectric effects.

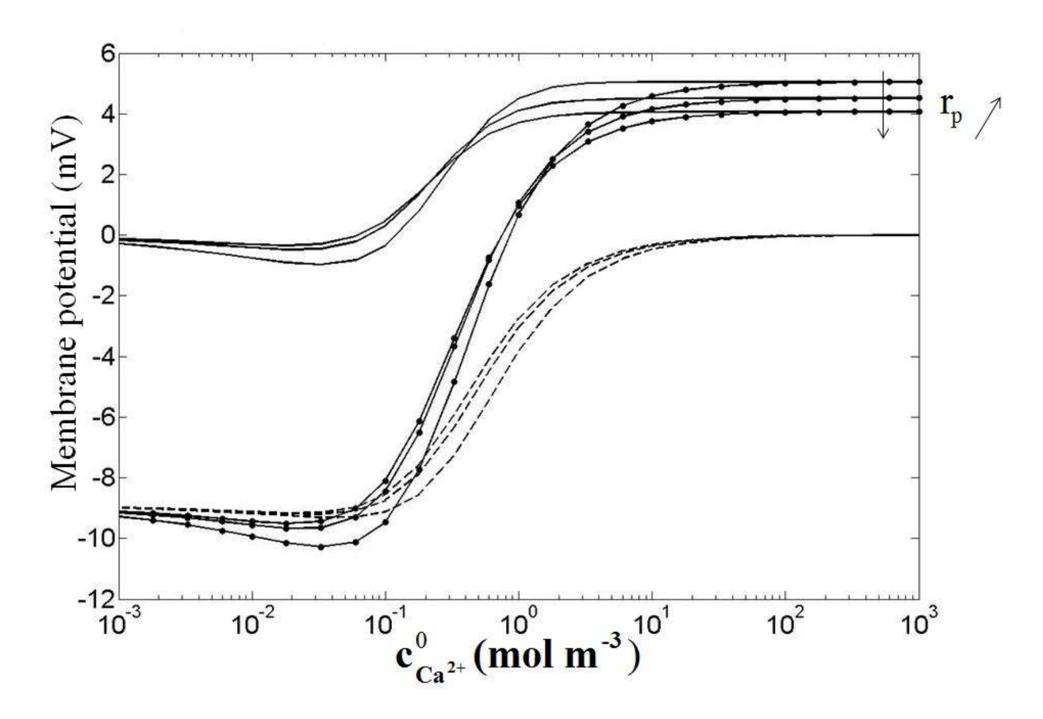


Figure 2: Membrane potential (-•-), difference between Donnan potentials (--) and diffusion potential (-) vs. $c^0_{Ca^{2+}}$ for various pore radii (r_p = 1 nm, 3 nm, no steric effects); α = 1; X = -1 eq m^{-3}; no dielectric effects.

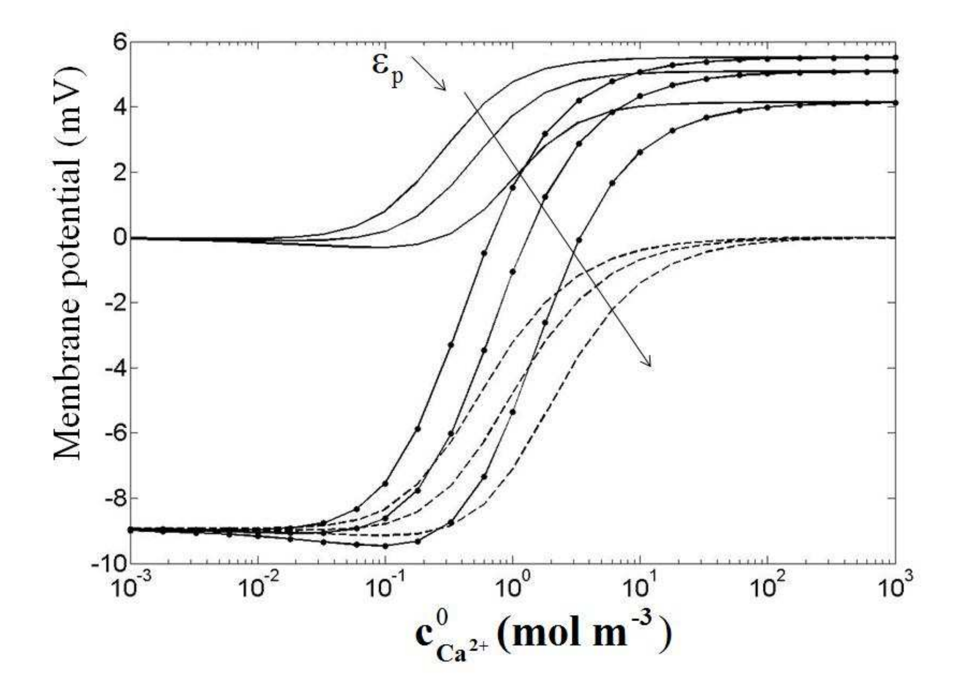


Figure 3: Membrane potential (-•-), difference between Donnan potentials (--) and diffusion potential (-) vs. $c^0_{Ca^{2+}}$ for various effective dielectric constants inside pores (ε_p = 58, 68, no Born effects); α = 1; X = -1 eq m^{-3}; no steric effects; no image charges.

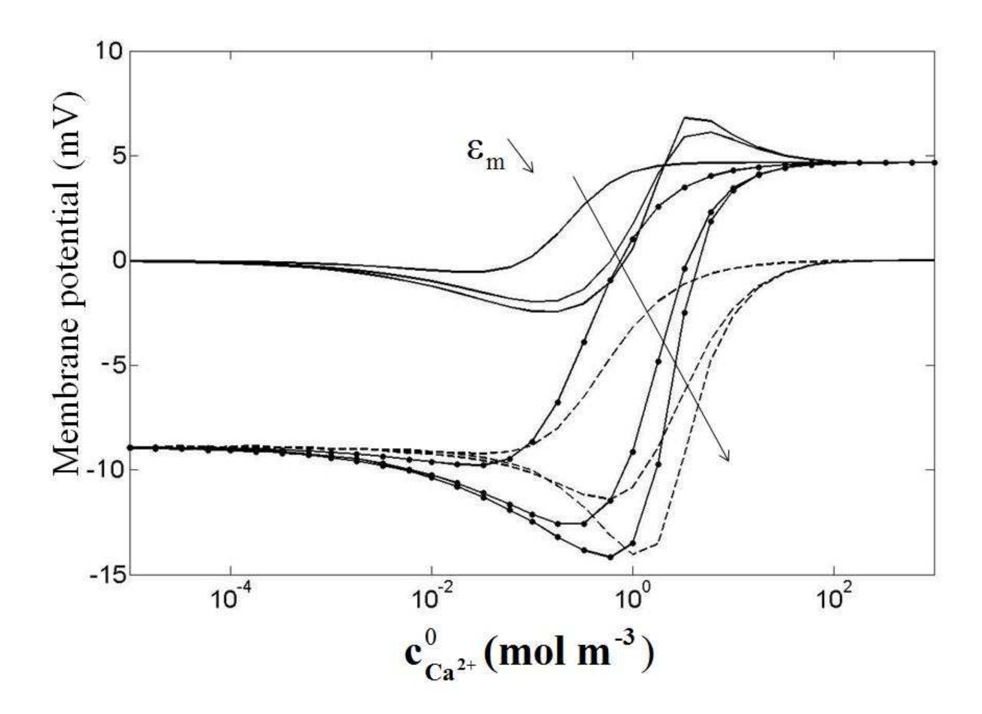


Figure 4: Membrane potential (-•-), difference between Donnan potentials (--) and diffusion potential (-) vs. $c^0_{Ca^{2+}}$ for various membrane dielectric constants (ε_m = 3, 6, no image charges); r_p = 2nm; α = 1; X = -1 eq m^{-3}; no Born effects.

Let us write

$$\Re^{\text{int}} = \exp\left(\frac{-e\Delta\Psi_D^{\text{int}}}{k_B T}\right) \tag{26}$$

and

$$c_{\text{i}}^{\text{int}} = A_i \, c_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{int}} \tag{27}$$

with A_i = 1, α, 2+α for Ca^{2+}, K^+ and Cl^-, respectively.

Considering eqs 2, 26 and 27, the electroneutrality condition inside the membrane pores (eq 18) can be rewritten as

$$c_{\mathrm{Ca}^{2+}}^{\mathrm{int}} \sum_{\mathrm{i}} \mathrm{z}_{\mathrm{i}} A_i \kappa_{\mathrm{i}}^{\mathrm{int}} \left(\Re^{\mathrm{int}}\right)^{\mathrm{z_i}} = -X \tag{28}$$

Considering KCl / $CaCl_2$ mixtures, eq 28 can be rewritten this way

$$2\kappa_{Ca^{2+}}^{\mathrm{int}} \left(\Re^{\mathrm{int}}\right)^3 + \alpha\kappa_{K^+}^{\mathrm{int}} \left(\Re^{\mathrm{int}}\right)^2 + \frac{X}{c_{Ca^{2+}}^{\mathrm{int}}} \Re^{\mathrm{int}} - (2+\alpha)\kappa_{Cl^-}^{\mathrm{int}} = 0 \tag{29}$$

According to Cardano's formula for normal cubic equation as $ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$, the three roots (x_1, x_2 and x_3) are given by[30]

$$x_1 = \sqrt[3]{\frac{-q+\sqrt{\Delta}}{2}} + \sqrt[3]{\frac{-q-\sqrt{\Delta}}{2}} + h \tag{30a}$$

$$x_2 = \omega\sqrt[3]{\frac{-q+\sqrt{\Delta}}{2}} + \omega^2\sqrt[3]{\frac{-q-\sqrt{\Delta}}{2}} + h \tag{30b}$$

$$x_3 = \omega^2\sqrt[3]{\frac{-q+\sqrt{\Delta}}{2}} + \omega\sqrt[3]{\frac{-q-\sqrt{\Delta}}{2}} + h \tag{30c}$$

where

$$q = \frac{ah^3 + bh^2 + ch + d}{a} \tag{31}$$

$$h = -\frac{b}{3a} \tag{32}$$

$$\omega = -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} i \tag{33}$$

$$\Delta = q^2 + \frac{4p^3}{27} \tag{34}$$

with $p = \dfrac{3ah^2 + 2bh + c}{a}$.

In the case of KCl / $CaCl_2$ mixtures, coefficients a, b, c and d are given by $a = 2\kappa_{Ca^{2+}}^{\text{int}}$, $b = \alpha\kappa_{K^+}^{\text{int}}$, $c = \dfrac{\text{X}}{c_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{int}}}$, $\text{d} = \text{-}(2+\alpha)\kappa_{Cl^-}^{\text{int}}$ and thus,

$$h = -\frac{\alpha\kappa_{K^+}^{\text{int}}}{6\kappa_{Ca^{2+}}} \tag{35}$$

$$p = -\frac{\alpha^2\left(\kappa_{K^+}^{\text{int}}\right)^2}{12\left(\kappa_{Ca^{2+}}^{\text{int}}\right)^2} + \frac{\text{X}}{2c_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{int}}\kappa_{Ca^{2+}}^{\text{int}}} \tag{36}$$

$$q = \frac{\alpha^3\left(\kappa_{K^+}^{\text{int}}\right)^3}{108\left(\kappa_{Ca^{2+}}^{\text{int}}\right)^3} - \frac{\text{X}}{c_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{int}}}\frac{\alpha\kappa_{K^+}^{\text{int}}}{12\left(\kappa_{Ca^{2+}}^{\text{int}}\right)^2} - \frac{(2+\alpha)\kappa_{Cl^-}^{\text{int}}}{2\kappa_{Ca^{2+}}^{\text{int}}} \tag{37}$$

$$\Delta=\frac{1}{4}\left(\frac{\alpha^3\left(\kappa_{K^+}^{\mathrm{int}}\right)^3}{54\left(\kappa_{Ca^{2+}}^{\mathrm{int}}\right)^3}-\frac{X}{c_{\mathrm{Ca}^{2+}}^{\mathrm{int}}}\frac{\alpha\kappa_{K^+}^{\mathrm{int}}}{6\left(\kappa_{Ca^{2+}}^{\mathrm{int}}\right)^2}-\frac{(2+\alpha)\kappa_{Cl^-}^{\mathrm{int}}}{\kappa_{Ca^{2+}}^{\mathrm{int}}}\right)^2+\frac{1}{54}\left(-\frac{\alpha^2\left(\kappa_{K^+}^{\mathrm{int}}\right)^2}{6\left(\kappa_{Ca^{2+}}^{\mathrm{int}}\right)^2}+\frac{X}{c_{\mathrm{Ca}^{2+}}^{\mathrm{int}}\kappa_{Ca^{2+}}^{\mathrm{int}}}\right)^3 \qquad (38)$$

Three cases can be considered:

- $\Delta>0$: $\Re_1^{\mathrm{int}}$ is a real root and both $\Re_2^{\mathrm{int}}$ and $\Re_3^{\mathrm{int}}$ are imaginary roots. In this case only the value of $\Re_1^{\mathrm{int}}$ is considered.
- $\Delta=0$: $\Re_1^{\mathrm{int}}$, $\Re_2^{\mathrm{int}}$, $\Re_3^{\mathrm{int}}$ are all real roots and $\Re_2^{\mathrm{int}}$ = $\Re_3^{\mathrm{int}}$.
- $\Delta<0$: $\Re_1^{\mathrm{int}}$, $\Re_2^{\mathrm{int}}$ $\Re_3^{\mathrm{int}}$ are all real roots.

3.1.1 Low concentration limit

For very diluted solutions, it comes from eqs 37 and 38

$$\lim_{c_i^{\mathrm{int}}\to 0} q=-\frac{\alpha X\kappa_{K^+}^{\mathrm{int}}}{12c_{\mathrm{Ca}^{2+}}^{\mathrm{int}}\left(\kappa_{Ca^{2+}}^{\mathrm{int}}\right)^2} \qquad (39)$$

$$\lim_{c_i^{\mathrm{int}}\to 0}\Delta=\frac{1}{54}\left(\frac{X}{c_{\mathrm{Ca}^{2+}}^{\mathrm{int}}\kappa_{Ca^{2+}}^{\mathrm{int}}}\right)^3 \qquad (40)$$

Considering eqs 39 and 40 (q<<Δ) the only one relevant root of eq 29 is

$$\Re^{\text{int}} = \left(\frac{1}{8}\right)^{1/6} \left(\frac{|X|}{c^{\text{int}}_{\mathbf{Ca}^{2+}}\,\kappa^{\text{int}}_{\text{Ca}^{2+}}}\right)^{1/2} \tag{41}$$

At low salt concentrations, the co-ions (i.e. chlorine ions) are almost completely excluded from the membrane pores. As a result, the diffusion potential tends to zero[25] as shown in Figs. 1-4. The membrane potential is then equal to the Donnan contribution, i.e. $\Delta\Psi_m = \Delta\Psi_D^{\Delta x} - \Delta\Psi_D^{0}$. Considering eq 26 the following expression can be derived for the low concentration limiting value of the membrane potential

$$\Delta\Psi_m = -\frac{k_B T}{e}\ln\left(\frac{\Re^{\Delta x}}{\Re^{0}}\right) \tag{42}$$

According to eq 42 the limiting value of the membrane potential at low concentration is independent of the mixture composition (i.e. α). It is worth mentioning that the non-Donnan partitioning coefficient (κ_i^{int}) is almost independent of the membrane / solution interface (0 or Δx) at low salt concentrations since (i) both the steric partitioning coefficient (ϕ_i^{int}) and the excess solvation energy due to Born effect ($\Delta W_{i,Born}^{'\text{int}}$) do not depend on the concentration (see eqs 4 and 5) and (ii) the excess solvation energy due to image charges ($\Delta W_{i,image}^{'\text{int}}$) is virtually the same at both interfaces because the screening of the ion / image interaction is negligible at very low ionic strengths.[25, 26] Substituting eq 41 into eq 42 and considering $c_i^0 = 2c_i^{\Delta x}$ therefore leads to $\Delta\Psi_m = -\frac{k_B T}{2e}\ln(2) \approx -8.9\,\text{mV}$, which is in agreement with numerical results shown in Figs. 1 – 4. It can be noted that this value is identical to that obtained with a single salt solution of a 2-1 electrolyte.[25] For a given ratio of the external concentrations, the low concentration limiting value of the membrane potential in multi-ionic mixtures is then ruled by counterions with the highest charge number (z_i).

3.1.2 High concentration limit

The effect of the membrane fixed charge is screened at sufficiently high ionic strength. Considering $\frac{X}{c_i^{\text{int}}} \to 0$, eq 28 can then be rewritten as

$$\sum_i z_i A_i \kappa_i^{\text{int}} \left(\Re^{\text{int}}\right)^{z_i} \approx 0 \tag{43}$$

At high salt concentrations, the interaction between ions and their images becomes negligible which leads to $\Delta W_{i,image}^{'0} \approx \Delta W_{i,image}^{'\Delta x} \approx 0$.[25] Moreover, as previously mentioned both steric and Born effects are independent of the membrane / solution interface (0 or Δ*x*). Thus we can write (considering once again $c_i^0 = 2c_i^{\Delta x}$)

$$\frac{\bar{c}_i^{\Delta x}}{\bar{c}_i^{0}} = \frac{c_i^{\Delta x}}{c_i^{0}} = \frac{1}{2} \tag{44}$$

It can be demonstrated that both q and Δ depend only on α and κ_i^{int} at high salt concentrations. Moreover, according to eq 3 $\kappa_i^0 = \kappa_i^{\Delta x} = \kappa_i$ at high salt concentrations. As a result, the roots of eq 43 depend only on α and κ_i and thus we have $\Re^0 = \Re^{\Delta x} = \Re$. According to eq 26, it comes $\Delta\Psi_D^{\Delta x} = \Delta\Psi_D^0$. The difference in the Donnan potentials ($\Delta\Psi_D^{\Delta x} - \Delta\Psi_D^0$) is then zero. The membrane potential is then equal to the diffusion potential and eq 22 becomes

$$\Delta\Psi_m = -\frac{k_B T}{e}\left(\frac{\sum_i K_i D_i z_i (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^{0})}{\sum_i K_i D_i z_i^2 (\bar{c}_i^{\Delta x} - \bar{c}_i^{0})}\right) \ln\left(\frac{\sum_i K_i D_i z_i^2 \bar{c}_i^{0}}{\sum_i K_i D_i z_i^2 \bar{c}_i^{\Delta x}}\right) \tag{45}$$

Let us write

$$\frac{\bar{c}^{\,int}_{K^+}}{\bar{c}^{\,int}_{Ca^{2+}}} = \alpha \frac{\kappa_{K^+}}{\kappa_{Ca^{2+}}} \Re^{-1} \qquad (46)$$

Considering eqs 44 and 46, eq 45 can be rewritten as

$$\Delta\Psi_m = -\frac{k_B T}{e}\left(\frac{2K_{Ca^{2+}}D_{Ca^{2+}} + K_{K^+}D_{K^+}\alpha\frac{\kappa_{K^+}}{\kappa_{Ca^{2+}}}\Re^{-1} - K_{Cl^-}D_{Cl^-}\left(2+\alpha\frac{\kappa_{K^+}}{\kappa_{Ca^{2+}}}\Re^{-1}\right)}{4K_{Ca^{2+}}D_{Ca^{2+}} + K_{K^+}D_{K^+}\alpha\frac{\kappa_{K^+}}{\kappa_{Ca^{2+}}}\Re^{-1} + K_{Cl^-}D_{Cl^-}\left(2+\alpha\frac{\kappa_{K^+}}{\kappa_{Ca^{2+}}}\Re^{-1}\right)}\right)\ln(2) \qquad (47)$$

Eq 47 shows that the high-concentration limit of the membrane potential depends on the mixture composition (through the cation concentration ratio α) unlike the low-concentration limiting value (see eq 42). Eq 47 is also helpful to explain the different behaviors observed in Figs. 1 – 4. When the Donnan exclusion is the only exclusion mechanism (this case is treated in Fig. 1), $\kappa_i = 1$ and $\Re = 1$ (because $\Delta\Psi_D \rightarrow 0$ due to the screening of the membrane fixed charge) and eq 47 predicts that the high-concentration limiting value is independent of the membrane volume charge density (X) as observed in Fig. 1. The same conclusion can be drawn for image charges, i.e. the high-concentration limit of the membrane potential is independent of the membrane dielectric constant ε_m, since $\Delta W'_{i,image} \approx 0$. This can be checked in Fig. 4. On the other hand, steric effects influence the high-concentration limit of the membrane potential (see Fig. 2) since

$$\frac{\kappa_{K^+}}{\kappa_{Ca^{2+}}} = \frac{\phi_{K^+}}{\phi_{Ca^{2+}}} = f(r_p) \qquad (48)$$

Finally, the pore dielectric constant (ε_p) dependence of the high-concentration limit of the membrane potential observed in Fig. 3 can be explained from eq 47 since Born effects lead to

$$\frac{\kappa_{K^+}}{\kappa_{Ca^{2+}}} = \exp\left(\Delta W'_{Ca^{2+},Born} - \Delta W'_{K^+,Born}\right) = f(\varepsilon_p) \tag{49}$$

This last point represents a major difference with the high-concentration limit of the membrane potential obtained with single salt solutions since it was shown in a previous work that the Born effect does not affect the diffusion potential arising though a membrane separating single salt solutions.[25] The high-concentration limit of the membrane potential for single $CaCl_2$ and KCl solutions can be easily deduced from eq 47 by setting $\alpha \to 0$ and $\alpha \to \infty$, respectively. For example, setting $\alpha \to 0$ in eq 47 yields

$$\Delta\Psi_{m,CaCl_2} = -\frac{k_B T}{e}\left(\frac{K_{Ca^{2+}} D_{Ca^{2+}} - K_{Cl^-} D_{Cl^-}}{2K_{Ca^{2+}} D_{Ca^{2+}} + K_{Cl^-} D_{Cl^-}}\right)\ln(2) \tag{50}$$

Eq 50 is equivalent to eq 25 derived in ref 25 and it shows that the influence of the Born effects on the high-concentration limit of the membrane potential disappears in the case of single salt solutions.

3.2 Characterization of membrane pore size and dielectric properties of membrane / solution system

It was shown in a previous work that the effective pore size of membranes can be inferred from the high-concentration limit of the membrane potential measured with single salt solutions (see e.g. eq 50).[25] Fig. 5 shows the variation of the high-concentration limit of $\Delta\Psi_m$ versus the composition of a $CaCl_2$ / KCl ternary mixture (expressed by the ratio 1 / (1+α)) for

various pore radii. The limiting cases 1 / (1+α) = 0 and 1 / (1+α) = 1 correspond to the high-concentration limit of the membrane potential of single KCl and $CaCl_2$ solutions, respectively. It clearly appears from Fig. 5 that the limiting value of $\Delta\Psi_m$ is much more sensitive to the membrane pore size for $CaCl_2$ than for KCl. As a result, it can be concluded that asymmetric electrolytes are better candidates than symmetric ones for the determination of membrane pore size from membrane potential measurements.

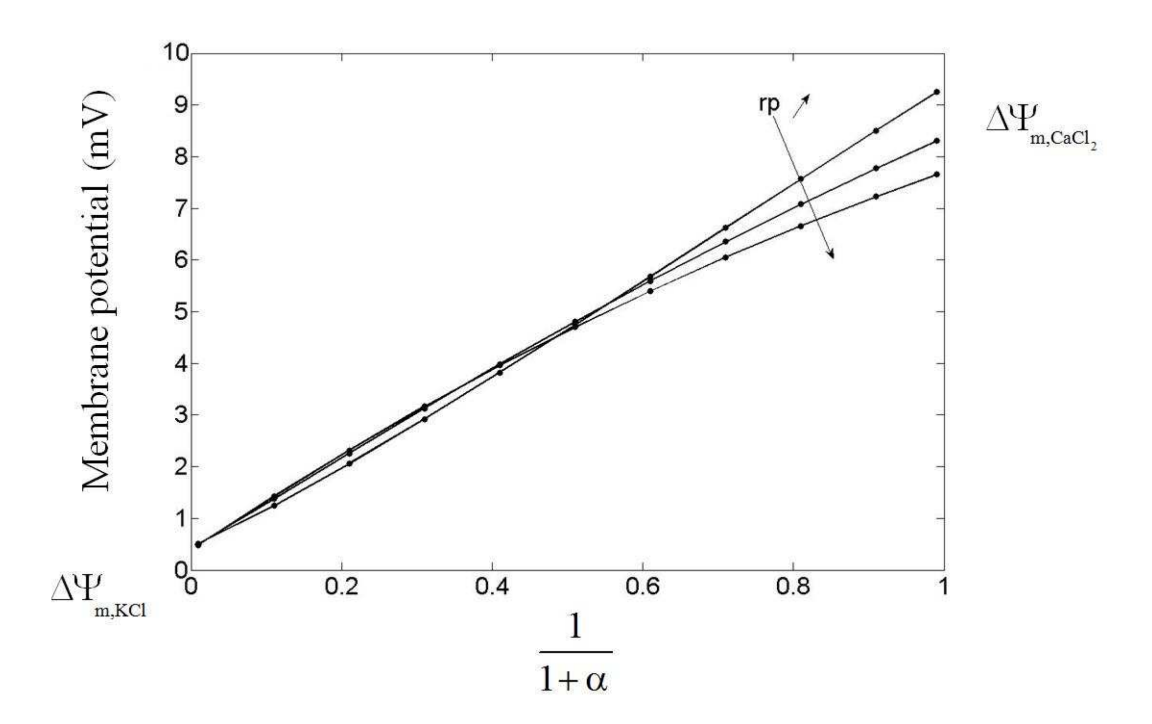


Figure 5: High-concentration limit of the membrane potential vs. mixture composition ($c_i^0 = 2c_i^{\Delta x}$) for various pore radii (r_p=0.5, 0.7, 1 nm); no Born effect.

In a recent work, Lanteri et al. suggested to combine membrane potential and rejection rate measurements (performed with single salt solutions) so as to determine the dielectric constant inside pores (as well as the membrane volume charge density).[31] This procedure was successfully applied to a thin-film composite membrane. Here we propose an alternative way to assess the effective dielectric constant inside membrane pores (ε_p) with no need to measure rejection rates. Indeed, as shown in the above section, the pore dielectric constant (ε_p) may be

determined from the high-concentration limit of the membrane potential measured with an electrolyte mixture (as illustrated in Fig. 6) provided the pore radius is known (from the limiting value of $\Delta\Psi_m$ measured with a single electrolyte as discussed above).

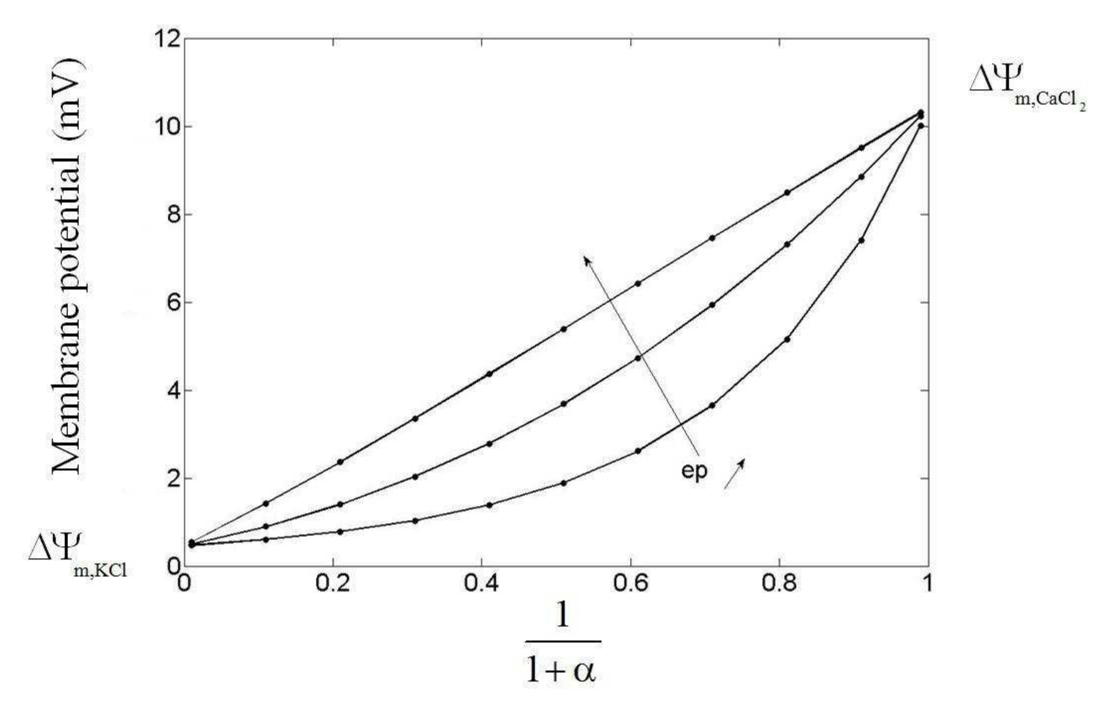


Figure 6: High-concentration limit of the multi-ionic membrane potential vs. mixture composition ($c_i^0 = 2c_i^{\Delta x}$) for various effective dielectric constants inside pores (ε_p = 58, 68, no Born effects); r_p = 1 nm.

4. Conclusion

The membrane potential arising through charged porous membranes separating two aqueous solutions of multi-ionic mixtures at identical hydrostatic pressures but different concentrations was investigated through the Nernst-Planck formalism. The Donnan potentials that develop at the membrane / solution interfaces were computed by taking into account ion-size and dielectric effects.

In multi-ionic mixtures, it was found that the low-concentration limiting value of the membrane potential is ruled by counterions with the highest charge number. The high-concentration limit of the membrane potential was found to be dependent of the mixture

composition (α), the pore radius (r_p) and the effective dielectric constant of the solution confined inside pores (ε_p). The pore dielectric constant dependence of the high-concentration limit of the membrane potential is specific to electrolyte mixtures. Indeed it was demonstrated in the present work that this dependence disappears in the case of single-salt solutions. The dielectric constant of the membrane material (ε_m) does not affect the high-concentration limit of the membrane potential because the interaction between ions and their images is screened and vanishes at high ionic strength.

It was shown that membrane potential measured at high salt concentration with single-salt solutions and electrolyte mixtures could be used to determine the pore size and the effective dielectric constant inside pores, respectively, with no requirement of additional rejection rate measurements as it was proposed in previous works.

5. References

(1) Asaka, K. *J. Membrane Sci.* **1990**, *52*, 57.

(2) Chou, T.J.; Tanioka, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 129.

(3) Matsumoto, H; Tanioka, A.; Murata, T.; Higa, M.; Horiuchi, K. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5011.

(4) Chou, T.J.; Tanioka, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7198.

(5) Yamamoto, R; Matsumoto, H; Tanioka, A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10506.

(6) Kimura, N; Matsumoto, H; Konosu, Y; Yamamoto, R. ; Minagawa, M; Tanioka, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *309*, 272.

(7) Matsumoto, H; Yamamoto, R; Tanioka, A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14130.

(8) Takagi, R.; Nakagaki, M. *J. Membrane Sci.* **1996**, *111*, 19.

(9) Takagi, R.; Nakagaki, M. *Sep. Purif. Technol.* **2001**, *25*, 369.

(10) Compañ, V.; López, M.L; Sørensen, T.S.; Garrido, J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9021.

(11) Szymczyk, A; Fievet, P; Reggiani, J.C.; Pagetti, J. *J. Membrane Sci.* **1998**, *146*, 277.

(12) Pontié, M.; Cowache, P.; Klein, L.H.; Maurice, V.; Bedioui, F. *J. Membrane Sci.* **2001**, *184*, 165.

(13) Cañas, A.; Benavente, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *246*, 328.

(14) Yaroshchuk, A.E.; Makovetskiy, A.L.; Boiko, Y.P.; Galinker, E. W. *J. Membrane Sci.* **2000**, *172*, 203.

(15) Schaep, J.; Vandecasteele, C. *J. Membrane Sci.* **2001**, *188*, 129.

(16) Matsumoto, H; Chen, Y.C.; Yamamoto, R.; Konosu, Y.; Minagawa, M.; Tanioka, A. *J. Mol. Struc.* **2005**, *739*, 99.

(17) Theorell, T. *Proc. Soc. Exptl. Biol.* **1935**, *33*, 282.

(18) Meyer, K.H.; Sievers, J.F. *Helv. Chim. Acta* **1936**, *19*, 649, 665, 987.

(19) Gross, R.J.; Osterle, J.F. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 228.

(20) Westermann-Clark, G.B.; Anderson, J.L. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 839.

(21) Shang, W.J.; Wang, X.L.; Yu, Y.X. *J. Membrane Sci.* **2006**, *285*, 362.

(22) Bowen, W.R.; Mohammad, A.W.; Hilal, N. *J. Membrane Sci.* **1997**, *126*, 91.

(23) Wang, X.L. ; Tsuru, T. ; Nakao, S.I. ; Kimura, S. *J. Membrane Sci.* **1997**, *135*, 19.

(24) Cervera, J.; Garcia-Morales, V.; Pellicier, J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8300.

(25) Lanteri, Y.; Szymczyk, A.; Fievet, P. *Langmuir* **2008**, *24*, 7955.

(26) Szymczyk, A.; Fievet, P. *J. Membrane Sci.* **2005**, *252*, 77.

(27) Rashin, A.A.; Honig, B. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5588.

(28) Yaroshchuk, A.E. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *85*, 193.

(29) Deen W.M. *AIChE J.* **1987**, *33*, 1409.

(30) Xing, X.F. *J. Central Univ. Nation.* **2003**, *12*, 207.

(31) Lanteri, Y.; Fievet, P.; Szymczyk, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *331*, 148.

Conclusion

La complexité des mécanismes de transfert en nanofiltration (NF) nuît à un développement optimal de ce procédé sur le plan industriel. C'est pourquoi les recherches visant à relier les caractéristiques d'un nanofiltre à ses propriétés de transfert et à mettre au point des outils fiables de modélisation du transport, s'intensifient depuis quelques d'années.

Mon travail a consisté à étendre le modèle de transport SEDE (Steric, Electric and Dielectric Exclusion model) à l'étude du transport d'un mélange binaire (2 ions) et ternaire (3 ions) sous l'action d'un gradient de concentration. L'objectif visé était de développer un outil permettant de déterminer les propriétés électrique et diélectrique du système membrane / solution à partir d'une grandeur autre que le taux de rejet et caractéristique du transport en NF. Cette grandeur est le potentiel de membrane. Celui-ci a tout d'abord été étudié dans le cas de solutions binaires (2 ions). Pour une membrane neutre, les résultats obtenus montrent que les phénomènes diélectriques (effet diélectrique de Born et forces images) n'ont aucun effet sur le potentiel de membrane à la différence de l'effet stérique qui lui, augmentent sa valeur. Dans le cas d'une membrane chargée, le potentiel de membrane se situe entre deux valeurs limites, celle correspondant au potentiel de Nernst (aux faibles concentrations) et celle correspondant au potentiel de diffusion (aux fortes concentrations). A faible concentration, les co-ions étant totalement exclus du pore, le potentiel de diffusion s'annule. Le potentiel de membrane devient égal à la différence des potentiels de Donnan aux interfaces (c'est-à-dire au potentiel de Nernst). A concentration élevée, l'effet Donnan et les forces images sont écrantées, les effets stérique et diélectrique de Born sont indépendants de la concentration, il en résulte que les potentiels de Donnan aux interfaces sont identiques. Le potentiel de membrane est alors égal au potentiel de diffusion, lequel dépend uniquement des coefficients de diffusion libre des ions et des coefficients de gène à la diffusion. Ces derniers ne dépendant que du rayon de Stokes des ions et du rayon de pore, la mesure du potentiel de membrane à concentration élevée pourrait constituer une méthode alternative pour déterminer le rayon de pore de membranes de NF.

Il est clair que la densité de charge volumique et la constante diélectrique à l'intérieur des pores dépendent de l'environnement physico-chimique dans lequel la membrane fonctionne. A l'inverse, il est raisonnable de supposer que la constante diélectrique de la

membrane est une propriété intrinsèque du matériau membranaire. Ainsi, ni la densité de charge volumique, ni la constante diélectrique dans les pores ne peuvent être estimées à partir de mesures seules de potentiel de membrane. La détermination de ces deux grandeurs nécessite par conséquent d'effectuer des mesures indépendantes telles que des mesures de taux de rejet.

Une partie de mon travail a également consisté à tester la cohérence globale du modèle SEDE en analysant deux grandeurs caractéristiques du transport : le potentiel de membrane et le taux de rejet ionique. Les expériences ont été menées avec une membrane de polyamide et des solutions de chlorure de calcium à différentes concentrations (0.30 à 11mol.m^{-3}). Le rayon de pore de la membrane et le rapport épaisseur sur porosité ont été déterminés respectivement, à partir de mesures de potentiel de membrane relevées à concentrations élevées et de perméabilité à l'eau. Un rayon de pore moyen de 0.83 nm et un rapport épaisseur sur porosité de 8.24 µm ont été obtenus. Il est à noter que, dans le cas d'un mélange binaire (2 ions), le potentiel de membrane ainsi que le taux de rejet d'un sel peuvent être décrits de façon satisfaisante par plusieurs couples de valeurs de densité de charge volumique (X) et de constante diélectrique à l'intérieur des pores (ε_p), parce que l'effet Donnan comme l'effet diélectrique de Born contribuent à l'exclusion d'un électrolyte. L'ensemble des couples (X, ε_p) reproduisant les mesures de potentiel de membrane fut tout d'abord déterminé. Parmi ceux-ci, l'un s'est avéré décrire correctement les taux de rejet expérimentaux. Il a été montré que la membrane de polyamide est chargée négativement dans la solution de chlorure de calcium et que la densité de charge volumique augmente, en valeur absolue, avec la concentration en sel, ce qui suggère une adsorption des ions chlorure à la surface des pores. La constante diélectrique dans les pores s'est avérée inférieure à celle de la solution externe et indépendante de la concentration en sel.

La même démarche fut adoptée en considérant seulement les phénomènes d'exclusion stérique / électrique, la densité de charge volumique étant cette fois le seul paramètre d'ajustement. A la différence du modèle SEDE, la théorie classique s'est révélée incapable de décrire à la fois les mesures de potentiel de membrane et de taux de rejet. Ces résultats démontrent d'une part, la cohérence globale du modèle SEDE et d'autre part, l'importance de phénomènes d'exclusion autres que stérique et électrique, probablement diélectriques, dans le cas de membranes de NF.

L'étude théorique du phénomène de potentiel de membrane a été étendue à des mélanges ternaires (3 ions). Dans le domaine des faibles concentrations, il a été montré que le potentiel de membrane tend vers une valeur limite qui ne dépend ni de la composition de la solution, ni de la constante diélectrique à l'intérieur des pores et que sa valeur est fixée par les contre-ions de plus grande valence. A concentration élevée, le potentiel de membrane tend également vers une valeur limite qui dépend cette fois de la composition de la solution. Dans ce domaine de concentrations, la charge de surface est écrantée ainsi que l'interaction des ions avec leur propre charge image**.** Le potentiel de membrane est alors indépendant de la charge membranaire et de la constante diélectrique du matériau membranaire. En revanche, lorsque les effets stérique et diélectrique de Born sont considérés, la limite atteinte par le potentiel de membrane dépend de la taille des pores et de la constante diélectrique à l'intérieur des pores. La dépendance vis-à-vis de la constante diélectrique à l'intérieur des pores est spécifique des mélanges multi-ioniques. En effet, il a été démontré que cette dépendance disparaissait dans le cas de solutions binaires.

Le comportement du potentiel de membrane à concentration élevée est particulièrement intéressant puisque sa mesure avec des solutions binaires et ternaires permettrait de déterminer la taille des pores et la constante diélectrique à l'intérieur des pores, respectivement, sans avoir besoin d'effectuer des mesures supplémentaires de taux de rejet d'ions.

Perspectives

Les perspectives à ce travail de recherche s'inscrivent logiquement dans la continuité des études présentées dans ce mémoire.

Suite aux résultats obtenus lors de l'étude théorique du potentiel de membrane en présence de mélanges ternaires (préparés à partir de deux sels ayant un ion commun), il semble particulièrement intéressant d'effectuer des mesures de potentiel de membrane à concentration élevée afin de pouvoir déterminer la constante diélectrique à l'intérieur des pores. Ces expériences pourraient être menées avec différents mélanges ternaires, en faisant varier la nature des sels et leur proportion afin de pouvoir étudier l'effet du sel sur la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores.

Il serait également important de comparer les valeurs de la constante diélectrique à l'intérieur des pores déduites de la modélisation à des valeurs expérimentales, obtenues par exemple, par spectroscopie d'impédance. Cette technique consiste à appliquer, sur une large gamme de fréquences, une différence de potentiel alternative à travers une membrane séparant deux solutions et à mesurer le courant alternatif résultant. En modélisant le système membrane / solution par un circuit équivalent approprié, il devrait être possible de déduire la constante diélectrique de la solution à l'intérieur des pores d'une membrane de NF.

Afin d'estimer au mieux les qualités prédictives du modèle SEDE, il serait également nécessaire de déterminer la densité de charge de surface des nanopores. Habituellement, le calcul de la densité de charge volumique est effectué à partir de mesures de potentiel d'écoulement tangentiel en considérant que la densité de charge électrocinétrique à l'intérieur des nanopores de la couche active est identique à celle sur la surface externe. La prise en compte, dans le modèle SEDE, du phénomène de régulation de charge n'est pas vraiment raisonnable car elle introduirait des paramètres d'ajustement supplémentaires.

En revanche, le développement de techniques transmembranaires transitoires associé à l'analyse théorique des signaux correspondants semble incontournable afin de pouvoir accéder aux propriétés de la couche active seule.

Annexe 1: Module de potentiel de membrane

La cellule de mesure du potentiel de membrane est représentée sur la figure 16. Les électrodes Ag/AgCl sont réalisées par dépôt anodique d'AgCl sur fil d'argent. La membrane tubulaire est coupée dans le sens de la longueur, les couches support sont détachées au plus de la couche active, et la membrane est rincée plusieurs fois à l'eau distillée ($\sigma<1\mu S.cm^{-1}$). La membrane est ensuite équilibrée (pendant 12 heures) dans la solution diluée laquelle est préparée avec de l'eau de distillée ($\sigma<1\mu S.cm^{-1}$).

Pour finir la membrane est disposée entre deux compartiments remplis d'un même électrolyte dans un rapport de concentrations égal à 2 (couche active dirigée vers la solution concentrée). Une agitation vigoureuse est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique afin de limiter au maximum la polarisation de concentration. Les électrodes sont ensuite plongées dans chaque compartiment. Une fois le potentiel de cellule ($\Delta\Psi_{cell}$) mesuré et enregistré, la mesure est réalisée une seconde fois en inversant les électrodes afin de s'affranchir de leur asymétrie. Le potentiel de cellule sera alors la moyenne arithmétique des deux mesures.

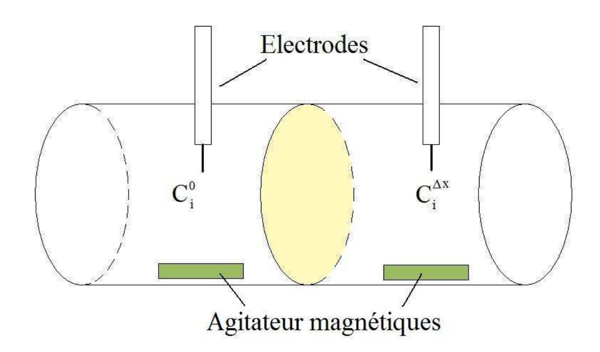


Figure 16 : *Module de mesure du potentiel de membrane*

Le potentiel de membrane ($\Delta\Psi_m$) s'obtient en soustrayant le potentiel de concentration ($\Delta\Psi_{élect} = \frac{k_B T}{e} \ln(2) = 17.8 mV$), traduisant l'influence de la concentration sur le potentiel d'électrode, au potentiel de cellule moyen ($\Delta\Psi_{cell}$).

$$\Delta\Psi_m = \Delta\Psi_{cell} - \Delta\Psi_{élect} \qquad \text{eq 71}$$

Annexe 2: Module de nanofiltration

Le module de nanofiltration avec lequel nous avons réalisé nos mesures de taux de rejet est schématisé sur la figure 17. Une pompe centrifuge fait circuler la solution, contenue dans un bac d'alimentation de 25 litres, à travers le module de filtration à un débit volumique compris entre 0.4 et 0.5 $m^3.h^{-1}$. Le rétentat est recyclés en continu dans le bac d'alimentation. La solution d'alimentation est maintenue à une température constante égale à 25 ± 2°C à l'aide d'un échangeur de chaleur. La pression transmembranaire peut être ajustée entre 5 et 30 bar (± 2 bar) grâce à une vanne disposée en aval du carter. Lors de nos mesures de taux de rejet, le perméat est recueilli dans un bécher, préalablement taré, disposé sur une balance afin de déterminer le flux volumique du perméat.

Avant d'être utilisée, la membrane neuve est disposée dans le carter et conditionnée pendant 15 minutes sous une différence de pression transmembranaire de 5 bar en utilisant une solution d'alimentation basique (pH 8) puis acide (pH 4) afin de supprimer les résidus organiques et minéraux présents dans la membrane. La membrane est ensuite rincée à l'eau déminéralisée ($\sigma<1\mu S.cm^{-1}$), sous une différence de pression transmembranaire de 5 bar.

Pour chaque mesure de taux de rejet, un temps de stabilisation d'environ 30 minutes est nécessaire. Puis un échantillon de perméat (environ 20 mL) est prélevé, et la valeur du flux de perméat enregistré. La conductivité de chaque échantillon de perméat est mesurée afin de déterminer le taux de rejet observé en fonction du flux de perméat.

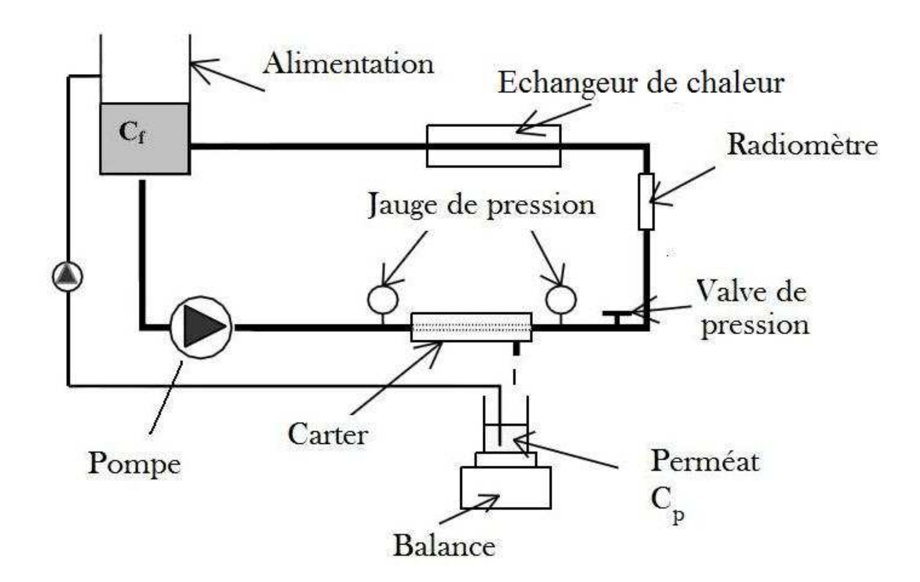


Figure 17 : *Module de nanofiltration tangentielle*

Bibliographie

Anderson J. L., Quinn J. A., *Biophys. J.*, (**1974)**, *14*, 130.

Asaka K., *J. Membr. Sci.* (**1990)**, *52*, 57.

Baker R.W., Membrane Technology and applications. John Wiley and Sons Chichester, (**2004)**.

Benavente J., Jonsson G., Sep. Pur. Tech., (**2001),** 22-23, 637.

Blaak R., Hansen J. P., J. Chem. Phys., (**2006),** *124*, 144714.

Blatt W. F., Dravid A., Michaels A. S., et Nelsen L., Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration; causes, consequences and control techniques, dans FLINN (J.E.), Membranes science and technology. Plenum press., (**1970)**.

Born M., *Z. Phys.* (**1920)**, *1*, 45.

Boström M., Williams D. R. M., Ninham B.W., *Phys. Rev. Lett*., (**2001),** *87*, 16**.**

Bouchoux A., Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse., (**2004)**.

Bowen W.R., Mohammad A.W., Hilal N., *J. Membr. Sci. (***1997)**, *126*, 91.

Bowen W.R., Mukhtar H.R., *J. Membr.Sci.* (**1996)**, *112*, 263.

Bowen W.R., Welfoot J.S., *Chem. Eng. Sci.* (**2002)**, *57*, 1121.

Brites A.M., De Pinho M.N., *J. Membr.Sci*., (**1991)**, *61*, 49.

Brun J.P., *Procédés de séparation par membranes*, Masson, (**1989)**.

Bungay P.M., Brenner H., *Int. J. Multiphase Flow.* **(1973)**, *1*, 25.

Chevalier S., *Modélisation mathématique des mécanismes de séparation en nanofiltration* ; Thèse, Université de Bordeaux I, (**1999)**.

Cwirko E. H., Carbonell R.G., *J. Colloid Interf. Sci.* (**1989)**, *129*, 513.

Deen W.M., *A.I.Ch.E. Journal* (**1987)**, *33*, 1409.

Deen W.M., Satvat B., Jamieson J.M., *Am. J. Physiol. (***1980)**, *238*, 126.

Dresner L., *Desalination* (**1972)**, *10*, 27.

Dresner L., *J. Phys. Chem.* (**1972)**, *76*, 2256.

Duclert F., *Etude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane minérale microporeuse* ; Thèse, Université de Montpellier II, (**1990)**.

Fair J.C., Osterle J.F., *J. Chem. Phys. (***1971)**, *54*, 3307.

Ferry J.D., *J. Gen. Physiol.* (**1936),** *20*, 95.

Fievet P., Crini G.. *Ultrafiltration assistée par du chitosane pour complexer des ions métalliques. Méthode et intérêts – Chitine et chitosan**e**. Du biopolymère à l'application. Editeur : Presses Universitaires de Franche-Comté*, Ouvrage coordonné par G. Crini, P.M. Badot et E. Guibal. Chapitre 11, (**2009)**.

Graf P., Kurnikova M.G., Coalson R.D., Nitzan A. *J. Phys. Chem. B* (**2004)**, *108*, 2006.

Gross R.J., Osterle J.F., *J. Chem. Phys.* **(1968)**, *49*, 228.

Heydweiller A., *Ann. D. Physik* (4) 33, 145 (**1910).**

Hijnen H.J.M., Van Daalen J., Smit J.A.M., *J. Colloid Interf. Sci.* (**1985)**, *107*, 525.

Hoffer E., Kedem O., *Desalination* (**1967)**, *2*, 25.

Hunter R. J., *Introduction to modern colloid science*; Oxford Science Publications, (**1993)**.

Hunter R. J., *Zeta potential in colloid science: principles and applications*; Academic press, San Diego., (**1981)**.

Jacazio G., Probstein R.F., Sonin A.A., Yung D., *J. Phys. Chem.* (**1972)**, *76*, 4015.

Jitsura I., Kimura S., *J. Chem. Eng. Jap.* (**1983)**, *16*, 394.

Kedem O., Katchalsky A., *Biochim. Biophys. Acta* (**1958)**, *27*, 229.

Kedem O., Katchalsky A., *Trans. Faraday Soc.* (**1963)**, *59*, 1918.

Latimer W.M., Pitzer K.S., Slansky C.M., *J. Chem. Phys.* (**1939)**, *7*, 108.

Lefebvre X., *Etude des modèles de transfert en nanofiltration. Application du modèle hybride basé sur les équations de Nernst-Planck étendues par le développement du logiciel de simulation "Nanoflux"*, Thesis (in french), University of Montpellier II, (**2003)**.

Les cahiers du CFM n°2, *« Micro et Ultrafiltration : conduite des essais pilotes ». Traitements des eaux et effluents*. Coordinateurs : Philippe Aptel / Philippe Moulin / Francis Quemeneur, (**Avril 2002)**.

Les Cahiers du CFM n°4, « *Membranes et Electrochimie* », Editeur AMD Coordinateurs : Maxime Pontié / Christian Larchet (**Juillet 2008)**.

Les cahiers du CFM, « Guide de la nanofiltration ». Coordinateurs : Christian Guizard, (**Décembre 2000)**.

Long F. A., Nutting G. C., J. Am. Chem. Soc., (**1942),** *64*, 2476.

Lyklema J., Fundamentals of interface and colloid science; vol II, Academic Press., (**1995)**.

Mamonov A, Coalson R.D., Nitzan A., Kurnikova M.G., *Biophys. J.* (**2003)**, *84*, 3646.

Manciu M., Ruckenstein E., *Adv. Colloid Interf. Sci.* (**2003)**, *105*, 63.

Matsumoto H., Tanioka A. , Murata T., Higa M., Horiuchi K., *J. Phys. Chem. B* **(1998)**, *102*, 5011

Meyer K.H., Sievers J.F., *Helv. Chim. Acta* (**1936)**, *19*, 649, 665, 987.

Morrison F.A., Osterle J.F., *J. Chem. Phys.* **(1965)**, *43*, 2111.

Nakao S., Kimura S., *J. Chem. Eng. Japan* **(1982)**, *15*, 200.

Neogi P., Ruckenstein E., *J. Colloid Interf. Sci.* (**1981)**, *79*, 159.

Onsager L., *Phys. Rev.* (**1931)**, *37*, 405.

Onsager L., Samaras N.N.T., *J. Chem. Phys.* (**1934)**, *2*, 903.

Palmeri J., Blanc P., Larbot A., David P., *J. Membr. Sci.* **(1999)**, *160*, 141.

Palmeri J., Sandeaux J., Sandeaux R., Lefebvre X., David P., Guizard C., Amblard P., Diaz J-F., Lamaze B., *Desalination* **(2002)**, *147*, 231.

Pappenheimer J.R., Renkin E.M., Borrero L.M., *Am. J. Physiol.* (**1951)**, *167*, 13.

Passoth G., *Z. Phys. Chem*. (Leipizg), (**1959),** *211*, 129

Randles J. E. B., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* edited by P. Delahay and C. W. Tobis 3 Interscience, New York (**1963)** 1

Rashin A.A., Honig B., *J. Phys. Chem.* (**1985)**, *89*, 5588.

Renkin E.M., *J. Gen. Physiol.* (**1954)**, *38*, 225.

Sasidhar V., Ruckenstein E., *J. Colloid Interf. Sci.*, (**1982)**, *85*, 332.

Schlögl R., *Ber. Bun. Physik. Chem.* (**1966)**, *70*, 400.

Schlögl R., *Stofftransport durch membranen,* Verlag Dr. Steinkopff, Darmstadt, (**1964)**.

Schweitzer P.A.; Handbook of separation techniques for chemical engineering; McGraw-Hill, (**1999)**.

Senapati S., Chandra A., *J. Phys. Chem. B* (**2001)**, *105*, 5106.

Sherwood G., Diffusion of water into air streams, *Ind. Eng. Chem*., (**1934)**, *26*, 516.

Spiegler K.S., Kedem O. *Desalination* **(1966)**, *1*, 311.

Staverman A. J., *Trans. Faraday Soc.* (**1952)**, *48*, 176.

Szymczyk A., Fievet P., *J. Membr. Sci.* **(2005)**, *252*, 77.

Szymczyk A., Fievet P., *Les procédés de filtration membranaire appliqués au traitement des eaux dans : Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées – Procédés Membranaires, Bioadsorption et Oxydation chimique*. Editeur : Presses Universitaires de Franche-Comté, Ouvrage coordonné par G. Crini et P.M. Badot. Chapitre 2, (**2007)**

Szymczyk A., Fievet P., Reggiani J. C., Pgetti J., *Desalination* (**1998),** *119*, 303.

Takagi R., Nakagaki M., *J. Membr. Sci.* (**1996)**, *111*, 19.

Theorell T., *Proc. Soc. Exptl. Biol.* (**1935)**, *33*, 282.

Vezzani D., Bandini S., *Desalination* (**2002)**, *149*, 477.

Wagner, *Phys. Zeits, 25*, 474 (**1924)**

Wang X.L., Tsuru T., Nakao S.I., Kimura S., *J. Membr. Sci.* **(1995)**, *103*, 117.

Wang X.L., Tsuru T., Togoh M., Nakao S.I., Kimura S., *J. Chem. Eng. Jap.* **(1995)**, *28*, 372.

Westermann-Clark G.B., Christoforou C.C., *J. Electroanal. Chem.* (**1986)**, *198*, 213.

Yamauchi A., Shinoda M., Hirata Y., *Desalination* (**1989)**, *71*, 277.

Yaroshchuk A.E., *Adv. Colloid Interf. Sci.* (**2000)**, *85*, 193.

Yaroshchuk A.E., Dukhin S.S., *J. Membr. Sci.***(1993)**, *79*, 133.

Yaroshchuk A.E., *Sep. Purif. Technol.* (**2001)**, *22-23*, 143.

Résumé

La complexité des mécanismes de transfert en nanofiltration (NF) nuît à un développement optimal de ce procédé sur le plan industriel. C'est pourquoi les recherches visant à mettre au point des outils fiables de modélisation du transport se sont s'intensifiées au cours des dernières années. Le modèle SEDE (« Steric Electric and Dielectric Exclusion ») fait partie de ces outils. Celui-ci repose sur des équations de partage aux interfaces membrane / solution, incluant des effets stérique, électrique et diélectriques, ainsi que sur l'équation mésoscopique de Nernst-Planck pour décrire le transport dans les pores. L'évaluation de l'aptitude prévisionnelle du modèle SEDE passe nécessairement par la détermination de ses paramètres : taille de pore, densité de charge volumique à l'intérieur des pores et constante diélectrique dans les pores. Pour déterminer ces grandeurs, il m'a été proposé d'étendre l'application du modèle SEDE à l'étude du potentiel de membrane (différence de potentiel électrique s'établissant de part et d'autre d'une membrane sous l'action de différences de concentration ionique). L'étude théorique du potentiel de membrane révèle que la mesure de cette grandeur en présence d'un électrolyte binaire à concentration élevée, permettrait d'évaluer le rayon de pore d'une membrane de NF. Une analyse des mesures de potentiel de membrane et de taux de rejet ionique effectuées avec une membrane de polyamide a permis d'évaluer son rayon de pore, sa densité de charge volumique et la constante diélectrique à l'intérieur des pores, et de vérifier la cohérence globale du modèle SEDE. Enfin, une étude théorique du potentiel de membrane avec un mélange ternaire (3 ions) révèle que ce type de mesures réalisé à concentrations élevées permettrait à lui seul d'évaluer la constante diélectrique à l'intérieur des pores sans recourir à des mesures supplémentaires de taux de rejet.

Mots Clés

Nanofiltration, modélisation, potentiel de membrane, effet stérique, effet électrique, effet diélectrique

Summary

The complexity of transfer mechanisms in nanofiltration (NF) still harms the full potentialities of this process at the industrial scale. That is the reason why fundamental studies devoted to the development of reliable modeling tools have paid attention in recent years. The SEDE (« Steric Electric and Dielectric Exclusion ») model belongs to this category of recently developed modeling tools. It is based on partitioning equations that take into account the steric, electric and dielectric exclusion at the membrane/solution interfaces and on the mesoscopic Nernst-Planck equation for the description of solute transport through the membrane pores. In order to evaluate the SEDE model predictive capabilities Its parameters, namely the pore radius, the volume charge density, the dielectric constant of the solution confined inside pores and the dielectric constant of the membrane material, must be determined. So, we have extended the application of the SEDE model in estimating membrane potential which is defined as the electrical potential difference between two compartments separated by a membrane and filled with two solutions of the same mixture at the same temperature and hydrostatic pressure but different concentrations. The theoretical study of the membrane potential phenomenon shows that the limiting value of the membrane potential obtained at high salt concentrations, i.e. the diffusion potential, is affected only by steric effects if a binary mixture (2 ions) is studied. In other words, membrane potential measurements could be used to determine the mean pore size of NF membranes. The analysis of membrane potential and ion rejection rate data obtained with a polyamide membrane has been used to check the global coherence of the SEDE model and it has allowed the assessment of the pore radius, the volume charge density and the dielectric constant inside pores. Finally, in light of another theoretical survey, membrane potential in charged membranes separating solutions of ternary mixtures (3 ions) would allow the assessment of the dielectric constant of the solution inside pores.

Keywords

Nanofiltration, Modeling, Membrane potential, Steric, electric and dielectric exclusion